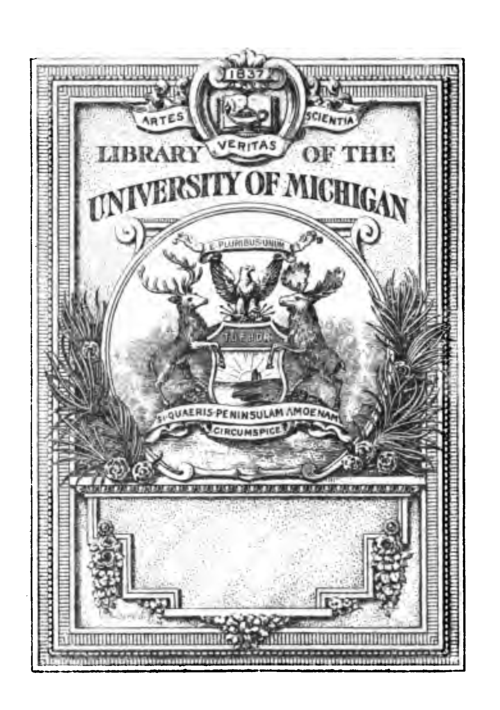


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1879.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XVII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1879

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR LA NATURE

DES CARBURES INCOMPLETS

QUI PRENNENT NAISSANCE

DANS LE TRAITEMENT PYROGÉNÉ DES PÉTROLES D'AMÉRIQUE;

Par M. L. PRUNIER.

INTRODUCTION.

On sait que le pétrole du commerce est formé par un grand nombre de carbures d'hydrogène saturés, c'est-à-dire représentés par la formule générale $C^{2n}H^{2n+2}$.

C'est ce que les travaux de plusieurs chimistes, et notamment de M. Cahours, ont établi depuis longtemps [1].

Ces corps sont remarquables par leur résistance aux principaux réactifs, et en particulier à l'acide sulfurique, au brome et aux alcalis.

Vers la fin de la distillation passent les *paraffines,* qui appartiennent à la même catégorie, et dont les affinités (comme l'indique leur nom) sont encore plus faibles que celles de l'huile proprement dite.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. I, p. 5.

L'origine, la provenance, la nature, l'extraction et le traitement industriel non-seulement des pétroles, mais des produits voisins ou similaires, dont l'apparition est relativement nouvelle, tels que l'*ozokérite*, la *vaseline*, etc., ont été tout récemment l'objet d'une étude fort intéressante publiée par M. le professeur A. Riche dans sa *Revue des produits chimiques de l'Exposition universelle* (1). Aussi je demanderai au lecteur curieux de détails sur ce point la permission de le renvoyer à cette publication, dans laquelle la clarté et l'élégance de l'exposition se joignent à la précision et à l'exactitude des indications.

Il est donc facile de se mettre de la sorte au fait de la question considérée dans son ensemble.

Néanmoins, il reste encore un certain nombre de particularités sur lesquelles les Ouvrages publiés sur la matière ou bien sont entièrement muets, ou bien fournissent à peine quelques renseignements fort incomplets.

Jusqu'à présent, en effet, on s'est fort peu occupé de savoir ce que sont et deviennent les produits accessoires, tant ceux qui échappent à l'état gazeux que ceux qui constituent le résidu ou qui sont enlevés ou détruits par l'épuration elle-même, c'est-à-dire par l'action des réactifs. En lisant la description du traitement industriel (que nous supposerons connu désormais), on remarque, en premier lieu, que les pétroles naturels sont redistillés, et souvent même à haute température, puis que le produit est soumis à l'action ultérieure de réactifs (acide sulfurique et alcalis) qui s'emparent d'une certaine quantité de composés organiques, en laissant inattaquée la substance commerciale.

Ces composés absorbés sont évidemment en faible proportion par rapport aux carbures saturés, essence, huile et paraffine. Mais, eu égard aux masses énormes de pétrole livrées à la consommation, leur quantité, considérée in-

---

(1) *Journal de Pharmacie*, juin-juillet-août 1878.

trinsèquement, ne laisse pas d'être fort notable, et il ne m'a pas paru sans intérêt de rechercher la nature et, autant que possible, le mécanisme de la production de ces corps, à peu près négligés jusqu'à ce jour.

Une circonstance qui m'a mis à même de voir directement effectuer, dans une usine, la redistillation des pétroles et d'assister aux diverses manipulations qu'on lui fait subir en France m'a déterminé à entreprendre cette étude.

C'est l'obligeance de M. R. David, ingénieur civil, qui m'a facilité les moyens d'examiner dans le détail les procédés industriels et de prélever au moment opportun les échantillons destinés à être étudiés d'une manière plus approfondie.

Dès les premiers moments de cet examen, nous avons pu constater que, parmi les gaz qui se dégagent à l'extrémité des appareils, il se rencontre presque toujours une portion que le brome peut absorber, et cette quantité de gaz absorbable augmente notablement lorsque le produit est soumis à une haute température, et surtout par l'action brusque de la chaleur.

En dehors de ces premiers indices et des considérations précédentes, quelques expériences antérieures sur la dissociation pyrogénée des pétroles légers m'avaient déjà conduit à des conclusions de nature à m'encourager à poursuivre ces recherches.

Tel a été le point de départ du présent travail.

Quant à la division, elle est nettement indiquée par la nature du sujet lui-même.

Une première Partie, consacrée aux produits tirés des pétroles légers, se compose de trois Chapitres, dont le dernier est consacré aux rapprochements théoriques qui découlent de la conformité des résultats fournis par le pétrole avec ceux que l'on trouve consignés, en particulier, dans les remarquables publications de M. Berthelot sur les huiles de houille et le gaz d'éclairage, Mémoires qui ont d'ailleurs

l'avantage de représenter la partie moyenne de ce travail, pour laquelle, ainsi qu'on le verra, les expériences nous font défaut jusqu'à présent.

La seconde Partie complète les données fournies par la première et les confirme par l'étude des produits solides provenant de l'action de la chaleur sur les termes les plus élevés des carbures contenus dans les pétroles de Pensylvanie.

Elle établit que l'on rencontre dans ces produits les termes les plus élevés connus parmi les carbures tirés des huiles de houille, anthracène, chrysène, pyrène, etc., et aussi les corps récemment étudiés par MM. Fritzsche, Rasenack, Schultz et Fittig, sous les noms de *chrysogène, parachrysène, benzérythrène, fluoranthène*.

On y trouve même un groupe de corps dont la teneur en carbone dépasse sensiblement celle des composés précédents et recule ainsi les bornes de la série actuellement connue, en fournissant de nouveaux termes de passage entre les carbures proprement dits et les charbons, tels que le charbon de cornue, le charbon de bois, etc.

PREMIÈRE PARTIE.

PRODUITS OBTENUS AU MOYEN DES PÉTROLES LÉGERS.

Cette première Partie se divise en trois Chapitres.

Chapitre I. — Comprend l'ensemble des résultats fournis par la dissociation pyrogénée des pétroles légers :

1° Quand on les dirige à travers des tubes convenablement chauffés ;

2° Quand, par suite du traitement industriel, on se trouve placé dans des conditions analogues.

Chapitre II. — Est consacré à l'exposé succinct de quelques essais de régénération des carbures au moyen des

bromures obtenus précédemment, et de quelques expériences synthétiques se rattachant au même sujet.

CHAPITRE III. — Rapprochements théoriques et comparaison avec les résultats connus déjà au sujet des carbures tirés des huiles de houille.

CHAPITRE PREMIER.

1. Étant donnée la théorie des équilibres pyrogénés, telle que l'a formulée M. Berthelot, il paraissait vraisemblable, *a priori*, que des carbures de la série forménique, soumis à la température du rouge, devaient se dissocier pour donner naissance à une série d'équilibres variables, parmi lesquels on pouvait espérer, en réglant convenablement la réaction, de faire prédominer l'un des systèmes possibles en pareil cas.

Telle est l'idée première qui m'a conduit à diriger à travers un tube chauffé au rouge des vapeurs de pétrole léger, dans le but, primitivement, d'en extraire les produits propyléniques ou butyléniques qu'il était alors fort difficile de se procurer en quantité un peu notable.

Comme ce travail représente une étape (la première en quelque sorte) dans le chemin que nous avons à parcourir, je vais le résumer rapidement.

La partie de l'*essence* du commerce qui distille de 50 à 80 degrés est réduite en vapeurs et dirigée à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, au sortir duquel les produits traversent un appareil à boules, puis une série de flacons refroidis où le brome absorbe les carbures incomplets résultant de la pyrogénation. A l'extrémité de l'appareil se dégagent des vapeurs d'odeur agréable (très-différente de celle des pétroles ordinaires) et se rapprochant de l'odeur des hydrures d'éthylène, de propylène, etc. Ces vapeurs, qu'un mélange de glace et de sel ne parvient pas à condenser sensiblement, brûlent avec une flamme éclairante.

Le brome se décolore successivement dans les flacons,

mais l'opération est sensiblement accélérée si l'on a soin de faire passer à nouveau dans un tube chauffé à peine au rouge sombre les produits non absorbables par le brome. Ce second tube, qui peut être en verre peu fusible, chauffé sur une grille à analyse, permet de varier la longueur du tube, c'est-à-dire le temps pendant lequel les carbures subissent l'influence de la chaleur.

La nature des produits se modifie également dans ces conditions, et des bromures de molécules relativement plus complexes prennent ainsi naissance.

En réglant convenablement l'appareil, on arrive facilement à décolorer 1 kilogramme de brome en cinq ou six heures, ce qui représente environ 1200 grammes d'un mélange de bromures qui sont peu colorés si l'on a eu soin de refroidir.

L'odeur n'est pas repoussante ; ils ne dégagent pas sensiblement de vapeurs acides.

Les portions de pétrole bouillant au-dessous de 50 degrés fournissent, dans ces conditions, principalement des bromures éthylénique et propylénique. Les portions volatiles de 50 à 80 degrés donnent surtout des bromures de propylène, de butylène et aussi d'amylène. Au-dessus de 80 degrés, on aurait vraisemblablement des bromures supérieurs, mais, en cette circonstance, je me suis proposé surtout la préparation des composés propyléniques et butyléniques.

La séparation des bromures a été opérée aussi complétement que possible par une série de distillations fractionnées, faites à la pression normale, ou mieux dans le vide. Les produits distillés à la pression normale sont généralement teintés de nuances qui varient du vert au rouge ; ces colorations paraissent dues au contact plus ou moins prolongé du caoutchouc à la réunion des tubes, ou encore aux bouchons.

On s'en débarrasse, en même temps que des vapeurs bromhydriques, en faisant digérer sur un peu de chaux

vive. On obtient ainsi des liquides parfaitement incolores.

La portion qui passe vers 130 degrés représente sensiblement le bromure d'éthylène $C^4H^4Br^2$; celle qui distille vers 140 degrés représente le bromure de propylène $C^6H^6Br^2$. De 155 à 160 degrés, on recueille surtout le bromure de butylène $C^8H^8Br^2$. Au delà passe le bromure d'amylène; mais dès 150 degrés, si l'on n'opère pas dans le vide, la décomposition se prononce et il y a production de vapeurs abondantes d'acide bromhydrique.

Le résidu retient un corps cristallisé dont il sera question plus loin.

En interposant à la suite de chaque tube chauffé un flacon laveur au chlorure de cuivre ammoniacal, j'ai pu constater la formation de l'acétylure cuivreux, mais il ne m'a pas semblé que la proportion en soit aussi grande dans le second flacon que dans le premier, en sorte que l'acétylène se combine ou se polymérise dans le second tube.

De ce premier ensemble de faits, il paraît possible de conclure, au point de vue théorique, que les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$ des pétroles, soumis à l'action brusque de la chaleur, se séparent en composés contenant moins de carbone, et dont la saturation varie avec la température, la pression et le temps pendant lequel la matière organique est maintenue sous l'influence de la chaleur. On obtient ainsi avec les pétroles légers, à volonté en quelque sorte, les trois séries de bromures $C^{2n}H^{2n}Br^2$, $C^{2n}H^{2n-2}Br^2$ et $C^{2n}H^{2n-2}Br^4$.

On peut représenter cette première phase par la formule théorique suivante, qu'il serait possible de présenter de plusieurs manières :

$$\underbrace{C^{m+n+p}H^{m+n+p+2}}_{\text{Carbure forménique du pétrole.}} = \underbrace{(C^mH^m)}_{\text{Carbure éthylénique.}} + \underbrace{C^nH^{n-2}}_{\text{Carbure acétylénique.}} + \underbrace{C^{p-2}H^p}_{\text{Carbure forménique.}} + C^2 + H^4.$$

On se rend compte ainsi de la production, aux dépens d'un carbure forménique initial, des trois séries acétylénique, éthylénique et forménique, en même temps que du dépôt de charbon et de l'hydrogène libre.

Ensuite interviennent, pour peu que l'expérience se prolonge, les équilibres pyrogénés découverts et décrits par M. Berthelot, équilibres qui donnent naissance à des combinaisons ou polymérisations ultérieures.

Il est dès lors vraisemblable qu'on doit avoir des corps répondant à la formule

$$C^4H^2(C^{2m}H^{2p}) \quad \text{ou} \quad (C^4H^2)^n,$$

ou analogues, appartenant à la série aromatique ou encore intermédiaires entre la série aromatique et la série grasse.

Parmi les faits qui viennent à l'appui de ces données théoriques, on peut citer la formation, dans l'opération précédente, d'un composé intéressant qui demeure en grande partie dans le résidu de la distillation fractionnée précédemment décrite, laquelle a fourni les bromures éthylénique, propylénique et butylénique.

Ce corps répond à la formule $C^8H^6Br^4$; c'est donc un homologue du composé $C^4H^2Br^4$, dérivé de l'acétylène.

C'est un composé nettement cristallisé qu'on peut retirer en quantité notable des résidus de la distillation des bromures quand on a poussé jusqu'à 180 degrés. Il suffit de reprendre le résidu par l'alcool chaud, puis par l'éther; ou mieux encore, par les froids de l'hiver, on abandonne, en présence d'un excès de brome, les liquides bruts obtenus au moyen d'un appareil à deux tubes inégalement chauffés. On obtient ainsi une cristallisation d'autant plus abondante qu'on a eu soin de se débarrasser, par une distillation poussée jusqu'à 160 degrés environ, des bromures inférieurs qui dissolvent les cristaux. Ce corps important a été caractérisé par les propriétés physiques indiquées par M. Caventou : composition centésimale, volatilité à la tempé-

rature ordinaire, solubilité dans les différents liquides, point de fusion vers 114 degrés, particularités de la distillation, etc.

A vrai dire, l'étude détaillée du bromure, non plus que celle de ses dérivés, n'a pas été poussée par moi aussi loin qu'elle aurait pu l'être.

Je me suis borné à la constatation des caractères indiqués à ce sujet dans les Mémoires originaux.

Tout le monde comprendra que, si je n'ai pas poussé plus loin l'étude des dérivés, c'est qu'il m'a paru que j'en devais laisser le soin à M. Caventou, qui a découvert et étudié le tétrabromure de crotonylène [1] au moyen des produits fournis par l'alcool amylique par une méthode analogue. J'ajoute que ce composé n'est pas le seul qui prend naissance dans les conditions sus-énoncées. Certains dosages, en effet, sont de nature à faire penser qu'on rencontre également $C^{10}H^{8}Br^{4}$, qui serait dès lors un bromure de valérylène ou d'un isomère.

Enfin il ne paraîtra pas superflu d'ajouter que, dans une opération où j'avais interposé un flacon contenant de l'acide nitrique fumant à l'extrémité de l'appareil, j'ai obtenu, en diluant fortement l'acide, une odeur assez nette de nitrobenzine.

Cette observation vient à l'appui et semble la conséquence de la présence de l'acétylène, constatée ci-dessus.

2. Tel était, au point de vue expérimental, l'état de la question quand, de concert avec M. R. David, nous avons entrepris quelques recherches sur les produits accessoires de la redistillation industrielle des pétroles d'Amérique.

Mis à même de surveiller l'opération dans une usine des environs de Paris et de prélever des échantillons de chacune des phases du traitement, j'ai d'abord voulu

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Scinces*, t. LVI, p. 646 et 712.

me rendre compte si les premières portions gazeuses qui s'échappent dès que l'on commence à chauffer contenaient des corps incomplets, absorbables par le brome.

Le résultat, tout d'abord, a paru négatif, ce qui signifie tout simplement que, la plupart du temps, les carbures gazeux des pétroles appartiennent à la série forménique.

Mais le traitement, comme on le sait, comporte la redistillation des produits à point d'ébullition supérieur à 300 degrés, dans le but d'en extraire de nouvelles quantités d'huile lampante, et c'est là, dans l'ordre d'idées où nous sommes placés, le point intéressant.

Il s'agissait, en effet, d'élucider le mécanisme de la dissociation subie par les carbures forméniques les plus élevés et d'étudier la nature des produits qui en résultent.

Dans une première série d'expériences, nous avons vérifié la présence des gaz absorbables par le brome parmi ceux qui se dégagent à l'extrémité des appareils toutes les fois que la cornue est chauffée au voisinage du rouge.

La proportion de ces corps incomplets augmente quand la température s'élève notablement (par exemple quelque temps après une nouvelle addition de combustible), et surtout quand la partie inférieure de la cornue atteint le rouge vif.

Les bromures recueillis sont d'une nature plus complexe que celle des bromures obtenus par la pyrogénation sus-indiquée des pétroles légers. Toutefois l'opération, considérée en général, conserve bien le même caractère.

Par distillation fractionnée on obtient, en effet, des bromures $C^{2n}H^{2n}Br^2$ bouillant depuis 100 jusqu'à 200 degrés (pression normale), et même jusqu'à 250 degrés en opérant dans le vide. La partie volatile vers 130 degrés correspond sensiblement au bromure d'éthylène, celle vers 145 et 155 degrés aux bromures de propylène et de butylène.

Les produits supérieurs n'ont pas été soumis à un examen suffisant pour en parler individuellement.

Ces bromures éthyléniques représentent la portion principale du produit, et l'opération dans son ensemble rentre, par suite, dans le cadre du tableau précédemment tracé.

Outre la série éthylénique, il se forme aussi des carbures plus incomplets, notamment l'acétylène, caractérisé par son acétylure cuivreux, et vraisemblablement ses homologues avec les produits de sa polymérisation, bien que, dans ce cas, la recherche spéciale de la benzine n'ait pas été entreprise.

L'étude des composés sulfoconjugués résultant de l'action de l'acide sulfurique sur les produits de la distillation industrielle avant leur mise en vente, de même que celle des liqueurs alcalines, devait être abordée successivement, lorsqu'un déplorable accident est venu mettre brusquement un terme à nos expériences. L'usine, en effet, devint à cette époque la proie d'un incendie qui la détruisit complétement.

Notre travail restait donc inachevé; mais ce qu'il nous avait appris suffisait néanmoins à rendre visible que, les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$ (qui sont évidemment et de beaucoup le produit principal de l'opération) étant mis à part, le reste des produits offre sensiblement les mêmes caractères que ceux provenant de l'opération de laboratoire précédemment décrite au moyen des pétroles légers.

Nous retrouvons ici, en effet, outre les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, en premier lieu, l'hydrogène et le coke, qui constituent pour ainsi dire le résidu.

Au point de vue théorique, ce sont les éléments dissociés totalement. Encore est-il bon de remarquer dès à présent que ce coke est un composé qui retient encore de l'hydrogène.

A côté de ces *résidus* nous trouvons : 1° des carbures $C^{2n}H^{2n}$ ou éthyléniques, 2° des carbures $C^{2n}H^{2n-2}$ ou acétyléniques, 3° des carbures aromatiques provenant de la

condensation polymérique de l'acétylène, les carbures éthyléniques formant la masse prépondérante.

L'opération au moyen des pétroles légers offre naturellement plus de netteté et de précision, attendu qu'il est plus facile de la diriger et de la maîtriser, tant à cause du point de départ (carbure moins complexe) que de la disposition même des appareils, qui permettent, d'ailleurs, de pousser la dissociation à son terme en faisant passer à nouveau les produits inabsorbables, ce que le traitement industriel se garde bien d'imiter.

Dans l'un comme dans l'autre cas, la production des carbures incomplets d'ordre variable n'en est pas moins mise en évidence, et c'est là le point essentiel.

CHAPITRE II.

ESSAIS DE SYNTHÈSE ET DE RÉGÉNÉRATION DES CARBURES.

Ce Chapitre comprend deux paragraphes : le premier rapporte les essais effectués en vue de réaliser la synthèse des carbures de la série acétylénique, et en particulier du crotonylène ; le second est consacré aux tentatives de régénération des carbures éthyléniques au moyen des bromures obtenus précédemment.

1. *Expériences synthétiques.* — Ayant obtenu par dissociation pyrogénée des pétroles les carbures incomplets de la série acétylénique, notamment l'acétylène et le crotonylène, il m'a paru utile de confirmer par synthèse, s'il était possible, les résultats fournis par l'analyse.

C'est pourquoi, m'attachant plus particulièrement au crotonylène, dont j'avais été conduit à étudier le tétrabromure, j'ai voulu tenter d'en élucider la constitution au moyen de la synthèse.

Déjà la Science possédait dans ce sens une expérience des plus élégantes, due à M. Berthelot, sur la combinaison

de l'éthylène avec l'acétylène à volumes égaux [1]. La réaction s'effectue au rouge sombre dans une cloche courbe, avec condensation de moitié.

Restait donc à savoir si l'éthylacétylène de M. Berthelot et le crotonylène de M. Caventou, tiré du bromure de butylène dérivé lui-même de l'alcool amylique, étaient identiques ou simplement isomères.

Pour éclaircir autant que possible cette question, j'ai fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre un mélange gazeux à volumes égaux d'éthylène et d'acétylène.

On peut également se servir d'un tube en verre de Bohême rempli de fragments de pierre ponce. Les deux gaz se combinent conformément à la réaction signalée par M. Berthelot :

$$\underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} = \underbrace{C^8H^6}_{\text{Éthylacétylène.}}$$

Le mieux est de ne pas prolonger l'action de la chaleur, afin d'éviter la polymérisation.

On ne risque d'autre inconvénient que celui d'avoir une quantité relativement plus forte d'éthylène et d'acétylène libres ; mais, comme leurs composés bromés ne cristallisent pas, le produit définitif n'en est pas souillé.

Les produits gazeux de la réaction traversent ensuite des flacons à brome convenablement refroidis, où l'on a soin de maintenir le brome en excès, afin que l'éthylacétylène passe à l'état de tétrabromure.

Pour faire cristalliser le produit, on chasse, par distillation, d'abord l'excès de brome, puis la majeure partie du bromure d'éthylène, en chauffant jusque vers 130-135 degrés.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 466.

Le résidu est repris par l'alcool concentré, dont il suffit d'enlever l'excès par évaporation pour obtenir une cristallisation de tétrabromure d'éthylacétylène.

Ce composé, recristallisé dans l'alcool, puis dans l'éther, se présente sous la forme d'aiguilles ou de plaques nacrées très-légères.

On ne peut le distiller sans décomposition.

Enfin son point de fusion est situé vers 114-115 degrés.

Il a donné, à l'analyse, les résultats suivants :

		Expérience.	
	Théorie.	I.	II.
C.	12,34	13,2	»
H	1,60	1,9	»
Br.	85,56	»	85,3

On voit que tous les caractères que présente ce composé s'accordent complétement avec ceux du bromure de crotonylène décrit par M. E. Caventou. C'est pourquoi, sans poursuivre plus loin son étude, par les raisons que nous avons indiquées antérieurement, nous avons admis, jusqu'à nouvel ordre, l'identité de l'éthylacétylène et du crotonylène. Cette réaction synthétique établit donc la constitution du crotonylène et permet quelques rapprochements.

Elle s'accorde, en effet, avec les travaux de M. Kekulé, qui a obtenu, comme on sait, l'aldéhyde crotonique et l'acide du même nom en condensant ensemble 2 molécules d'aldéhyde ordinaire, mode de formation qui assigne à ces deux corps une constitution semblable à celle de l'éthyacétylène.

On en peut dire autant des travaux de M. Cahours sur l'acide crotonique et de ceux de M. Frankland sur les isomères de cet acide.

Ces relations sont mises en évidence au moyen des formules suivantes :

Éthylène	$C^4H^2(H^2)$
Aldéhyde....................	$C^4H^2(H^2)O^2$
Acide acétique...............	$C^4H^2(H^2)O^4$
Éthylacétylène (crotonylène)...	$C^4H^2(C^4H^4)$
Aldéhyde crotonique..........	$C^4H^2(C^4H^4)O^2$
Acide crotonique.............	$C^4H^2(C^4H^4)O^4$

Sans sortir de ce même ordre d'idées, et pour faire suite à ce qui a trait à la combinaison de l'éthylène et de l'acétylène, il est bon d'ajouter que le crotonylène, qui paraît en être le résultat, se polymérise d'une manière tout à fait semblable à ce qui se passe notamment pour l'acétylène lui-même. Tout le monde sait, en effet, que M. Berthelot a transformé l'acétylène en benzine par simple condensation polymérique :

$$(C^4H^2)^3 = C^{12}H^6.$$

Il a également constaté dernièrement la présence du tricrotonylène $(C^8H^6)^3$ dans les produits accessoires du gaz d'éclairage, à côté du mésitylène $(C^6H^4)^3$ et de la benzine.

Enfin, ce même chimiste éminent a réalisé aussi la combinaison du propylacétylène

$$C^6H^6 + C^4H^2 = C^{10}H^8 = C^4H^2(C^6H^6),$$

que j'ai vérifiée de mon côté.

Je puis annoncer également que le butylène et l'amylène se combinent aussi avec l'acétylène, un peu au-dessous du rouge sombre, dans des conditions toutes semblables, et avec condensation correspondante, pour donner naissance au butylacétylène $C^4H^2(C^8H^8)$ et à l'amylacétylène $C^4H^2(C^{10}H^{10})$; en sorte que, si l'on admet pour l'allylène

la constitution représentée par $C^4H^2(C^2H^2)$, on a désormais la série suivante :

Acétylène	C^4H^2	$= C^4 H^2$
Allylène	$C^4H^2(C^2 H^2)$	$= C^6 H^4$
Éthylacétylène	$C^4H^2(C^4 H^4)$	$= C^8 H^6$
Propylacétylène	$C^4H^2(C^6 H^6)$	$= C^{10}H^8$
Butylacétylène	$C^4H^2(C^8 H^8)$	$= C^{12}H^{10}$
Amylacétylène	$C^4H^2(C^{10}H^{10})$	$= C^{14}H^{12}$

dont les premiers termes se polymérisent par condensation régulière pour donner la benzine, le mésitylène, le tricrotonylène, le térène, etc.

2. *Essais de régénération des carbures.* — Au courant des recherches synthétiques dont il vient d'être question, j'ai dû m'occuper d'obtenir à l'état de liberté les composés de la série éthylénique, tels que le propylène, le butylène, l'amylène, etc.

La production du propylène et surtout du butylène, comme on sait, est toujours laborieuse, et le rendement est faible dans la plupart des cas.

J'ai donc tenté de les préparer par une nouvelle méthode.

Comme j'avais à ma disposition une grande quantité de bromures de la formule $C^{2n}H^{2n}Br^2$, j'ai cherché à en régénérer les carbures fixés par le brome; mais, de même que j'avais rencontré de grandes difficultés dans la purification des bromures eux-mêmes et dans leur séparation d'avec les composés voisins, lorsque j'ai cherché à séparer le brome des carbures, j'ai eu à lutter contre des obstacles d'un autre ordre.

Je me suis surtout servi, dans ce but, de l'hydrogène naissant employé en liqueur, acide ou alcaline. Deux séries d'expériences ont été effectuées sur les bromures propyléniques et sur les bromures butyléniques.

Je dois dire ici tout d'abord que je ne suis pas arrivé

un rendement beaucoup plus avantageux, bien que j'aie régénéré effectivement les carbures, en quantité déjà notable.

Les détails qui vont suivre donneront l'explication de cet insuccès relatif en montrant à quelles causes on doit le rapporter.

Dans l'emploi de l'hydrogène naissant sur le bromure de propylène bouillant de 138 à 143 degrés, en vue de régénérer le propylène, j'ai successivement mis en œuvre l'acide chlorhydrique et le zinc, l'acide acétique et le zinc, enfin l'amalgame de sodium.

En opérant de cette manière, on régénère en effet le propylène; mais avec l'acide acétique lui-même le rendement est encore de beaucoup inférieur à celui qu'indique la théorie. De plus, la température du ballon s'élève notablement, bien qu'on évite de le chauffer.

Après quelques recherches destinées à découvrir la cause du déficit ainsi constaté, je suis parvenu à retirer des résidus une quantité notable d'un liquide visqueux, dont la densité est peu inférieure à celle de l'eau et qui est doué d'une odeur pénétrante, analogue à celle de l'alcool méthylique impur. Ce liquide, soigneusement desséché, s'attaque violemment par le brome, et la presque totalité se transforme en un bromure très-dense, visqueux et en partie cristallisable. Soumis à la distillation fractionnée, il s'est réparti en une série de coupes assez mal délimitées, mais dont les portions principales se trouvaient espacées à 60 ou 70 degrés les unes des autres.

Le premier liquide passait vers 70-80 degrés; il est mobile, incolore et faiblement odorant. On a continué l'opération jusqu'à 350 degrés en obtenant de petites quantités de produits, en sorte que, arrivé à cette température, la moitié au moins du liquide en expérience n'avait point encore distillé. Toutefois, vers 330-340 degrés passait, en proportion relativement considérable, un corps presque

incolore, légèrement visqueux, qui a été soumis à l'analyse. Ce corps représentait, en volume, environ le cinquième du produit brut; il est un peu plus léger que l'eau.

L'analyse a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},559$ de matière ont fourni :

	gr
Acide carbonique	1,739
Eau	0,723

II. $0^{gr},418$ de matière ont fourni :

	gr
Acide carbonique	1,312
Eau	0,526

En centièmes :

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
C	85,7	84,8	85,4
H	14,3	14,36	14,0
	100,0		

Ces chiffres prouvent que le carbure examiné répond à la formule $C^{2n}H^{2n}$. Son origine indique que c'est un polymère du propylène $C^{6n}H^{6n}$, les divers polymères de cette formule prenant naissance simultanément dans la réduction du bromure.

Le carbure, volatil aux environs de 70 degrés, est probablement un dipropylène $(C^6H^6)^2$; son point d'ébullition se rapproche de celui de l'hydrure d'hexylène.

Quant au carbure que j'ai analysé, son point d'ébullition correspond approximativement à un hexapropylène $(C^6H^6)^6$; il appartient à la même série que les carbures polypropyléniques : tétrapropylène $(C^6H^6)^4$ et pentapropylène $(C^6H^6)^5$, signalés par M. Berthelot ([1]), qui les

([1]) *Bulletin de la Société chimique*, 1er semestre, p. 12; 1869.

avait obtenus dans la réaction de l'acide sulfurique concentré sur le propylène.

Les produits volatils au-dessus de 350 degrés que j'ai observés représentent des polymères d'une condensation encore supérieure à $(C^6H^6)^6$ et montrent l'énergie de la réaction. Leur masse représente environ la moitié du produit total.

Il m'a paru intéressant de noter la formation de ces polymères dans un milieu réducteur, à basse température et en présence d'un acide faible, comme l'acide acétique.

Le bromure de butylène fournit des résultats analogues; toutefois, la polymérisation paraît s'effectuer moins énergiquement que pour le propylène, en sorte que le rendement en butylène est plus satisfaisant. On peut même arriver à le condenser dans des récipients entourés d'un mélange de glace et de sel.

CHAPITRE III.

RAPPROCHEMENTS THÉORIQUES.

Il est facile maintenant de tirer les conclusions qui découlent de ce premier ensemble de faits. Les carbures des pétroles légers soumis à l'action du rouge sombre, soit dans les appareils de laboratoire, soit dans le traitement industriel, se dissocient pour donner naissance à des équilibres variables où se trouvent, avec de l'hydrogène et des carbures forméniques inférieurs à ceux qui ont servi de point de départ, des carbures incomplets dont le noyau carboné provient d'abord de la scission primitive du carbure forménique, mais qui, par une réaction ultérieure, peuvent donner naissance aux termes plus élevés des carbures incomplets de divers ordres.

Ces carbures sont, en somme, les mêmes que ceux qui ont été découverts dans les huiles de houille par M. Ber-

thelot, qui a formulé en même temps la théorie générale de leur formation.

Jusqu'à présent, à la vérité, il n'a été question que des trois premières séries de carbures (forméniques, éthyléniques, acétyléniques); encore prennent-ils naissance surtout aux dépens des portions légères des huiles de pétrole. Nous complétons plus loin (*voir* la seconde Partie), par l'étude des produits de dissociation ultime des composés à point d'ébullition très-élevé, les résultats consignés ici, mais on peut, dès à présent, énoncer les déductions théoriques en s'appuyant surtout des travaux de M. Berthelot sur les carbures de houille, qui ont ouvert la voie et servi de guide au présent travail.

Pour faciliter la comparaison des résultats et montrer leur similitude complète, nous donnons ici le principe fondamental de ce genre de réactions, emprunté au Livre de la *Synthèse chimique* du même auteur ([1]).

« Les quatre carbures, c'est-à-dire les quatre combinaisons fondamentales du carbone avec l'hydrogène, sont donc liés entre eux par un système de réactions, enchaînés par des relations d'équilibre, telles que l'un quelconque de ces quatre gaz, chauffé au rouge en présence d'une dose convenable d'hydrogène, engendre aussitôt une certaine proportion des trois autres. Les mêmes lois de Statique chimique président aux réactions pyrogénées de tous les carbures d'hydrogène. En vertu de ces lois, la synthèse totale de l'acétylène a pour conséquence la synthèse de l'éthylène, de l'hydrure d'éthylène et du formène. Avec ces quatre carbures fondamentaux nous pouvons former tous les autres, par voie de condensations et de combinaisons successives. »

On sait comment M. Berthelot, développant la monographie de l'acétylène, en a dérivé les différents carbures complets ou incomplets appartenant à la série grasse et à la

---

([1]) BERTHELOT, *la Synthèse chimique*, p. 222. Paris; 1876.

série aromatique ([1]). Ce sont là des travaux désormais classiques, sur lesquels il est inutile de revenir ici. A l'appui, en quelque sorte, et comme complément des résultats antérieurement indiqués, M. Berthelot a publié, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* un travail sur le gaz d'éclairage et sur les composés incomplets qu'il renferme. Ces expériences nouvelles, effectuées sur les produits accessoires rencontrés en très-faible quantité dans le gaz parisien, portent surtout sur les composés les plus volatils.

La série de recherches sur les produits fournis par la houille se complète donc de la sorte, et, pour servir à la comparaison, nous ne saurions mieux faire que de reproduire ici les conclusions du Mémoire qui traite des produits les plus volatils ([2]) :

« D'après ces résultats, la portion absorbable par le brome, qui constitue la plus grosse fraction de la portion éclairante du gaz parisien, serait composée à peu près de la manière suivante, pour 1 million de volumes de l'échantillon sur lequel j'ai opéré :

Benzine en vapeur $C^{12}H^6$	30000 à 35000	
Acétylène C^4H^2	1000 environ.	
Éthylène C^4H^4	1000 à 2000	
Propylène C^6H^6	2,5	181
Allylène C^6H^4	8	
Butylène C^8H^8 et analogues	traces	
Crotonylène C^8H^6	31	
Térène $C^{10}H^8$	42	
Carbures identiques aux précédents ou dissemblables, mais transformés en polymères presque fixes, estimés (d'après les poids des polymères) à	83	
Diacétylène et carbures analogues estimés de même à	15	

([1]) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. IX, p. 401, 454, 466, etc.; t. XII, p. 20, 27, 52, 129, 131; t. XVI, p. 152, 175, 181, etc.

([2]) *Comptes rendus,* t. LXXXII, p. 930.

» Ces carbures peuvent être regardés comme produits en partie par la distillation sèche et en partie comme dérivant les uns des autres et du formène, suivant les réactions régulières que j'ai observées dans l'étude des carbures pyrogénés. En effet, j'ai signalé les métamorphoses réciproques et directes des quatre hydrures de carbone fondamentaux : l'acétylène C^2H (2 vol.), l'éthylène, C^2H^2 (2 vol.), le méthyle, C^2H^3 (2 vol.), et le formène, C^2H^4 (4 vol.), qui constituent, avec l'hydrogène, un système en équilibre, système tel, que les quatre carbures fondamentaux se forment à la température rouge aux dépens de l'un quelconque d'entre eux pris comme point de départ : c'est là un fait d'expérience. J'ai aussi montré, par expérience, comment le formène libre engendre directement, non-seulement l'éthylène $(C^2H^2)^2$, mais aussi le propylène $(C^2H^2)^3$, et probablement toute la série des carbures polymères $(C^2H^2)^n$. L'acétylène libre engendre également, par synthèse directe, la benzine $C^{12}H^6 = (C^4H^2)^3$, et toute une série de polymères, $(C^4H^2)^n$, entre lesquels la benzine prédomine, à cause de sa plus grande stabilité.

» Tous ces corps se retrouvent, en effet, dans le gaz d'éclairage et dans le goudron de houille formé simultanément. Non-seulement les quatre carbures fondamentaux C^2H, C^2H^2, C^2H^3, C^2H^4, et les polymères des deux premiers $(C^2H)^{2m}$, $(C^2H^2)^n$, prennent ainsi naissance, mais tous ces corps se combinent deux à deux, toujours sous l'influence de la température rouge, pour constituer des carbures plus compliqués, en équilibre avec les carbures plus simples qui les engendrent. »

Nous n'avons pas un mot à ajouter à ce qui précède pour donner la clef de ce qui se passe dans la dissociation pyrogénée des pétroles.

Nous avons, en effet, signalé la présence de l'acétylène et de l'éthylène; celle de l'hydrogène et des carbures forméniques inférieurs n'est pas moins évidente : nous sommes

donc pleinement dans les conditions où les lois précédentes trouvent leur fonctionnement naturel.

Nous n'insisterons pas davantage sur l'intérêt qui s'attache aux aperçus nouveaux qui font envisager le *mésitylène* ou *triallylène* $(C^6H^4)^3$ et le *tricrotonylène* $(C^8H^6)^3$ comme les points de départ de séries nouvelles comparables à la série aromatique proprement dite, dont la benzine ou *triacétylène* $(C^4H^2)^3$ forme le noyau.

Le propylacétylène ou *térène* $C^4H^2(C^6H^6)$, dans cet ordre d'idées, devient également le point de contact avec les carbures camphéniques et térébéniques.

Notre travail n'offre pas de si larges horizons ; modestement abrité derrière les découvertes de notre savant maître, nous n'avons fait, en somme, autre chose que de vérifier sur les produits accessoires du pétrole l'exactitude des lois formulées par lui, et les quelques variantes qu'on pourrait relever n'ont trait, en définitive, qu'à la quantité relative des produits plutôt qu'à leur nature et à leur constitution même.

On remarquera, sans nul doute, que nos expériences, jusqu'à présent, ne se rapportent qu'aux termes inférieurs des différentes séries.

Nous n'avons en effet, jusqu'ici, fait mention que des composés gazeux ou tout au moins volatils à basse température ; le butylène, l'amylène, le crotonylène, la benzine, représentant les plus élevés parmi ceux que nous avons caractérisés.

En ce qui touche aux termes moyens, et nous entendons par là les carbures liquides, comme les homologues de la benzine, le styrolène, ou ceux de consistance solide qui sont voisins de la naphtaline et de l'acénaphtène, nous n'avons pas, quant à présent, d'ensemble expérimental à produire. Mais cette lacune nous paraît à peine regrettable ; elle est comblée théoriquement d'une manière complète par les carbures si bien étudiés et connus des huiles de houille, qui présentent la série complète.

Eu égard donc à la concordance absolue établie précédemment entre les résultats tirés des pétroles et des huiles de houille, en ce qui concerne les termes inférieurs liquides ou gazeux, les déductions à tirer ne souffrent, à notre avis, aucune difficulté, et notre seconde Partie, d'ailleurs, montrera avec évidence que pour les termes les plus élevés la coïncidence n'est pas moins parfaite.

C'est ce qu'il s'agit maintenant d'établir.

SECONDE PARTIE.

CARBURES INCOMPLETS PROVENANT DE LA DISSOCIATION PYROGÉNÉE DES PÉTROLES A POINTS D'ÉBULLITION TRÈS-ÉLEVÉS.

A l'Exposition universelle de Philadelphie, en 1876, se rencontrait, sous la rubrique de *New product*, et au milieu d'une variété considérable de produits tirés des pétroles, un groupe de corps d'une nuance verte éclatante.

Ces composés, solides et cristallisés, furent remarqués immédiatement par M. R. David, qui se mit en rapport avec l'exposant et avec le Dr Herbert Tweddle, chimiste à Pittsburgh. Ce dernier voulut bien lui fournir les renseignements nécessaires sur la provenance de ces produits, ainsi que sur le traitement qui leur a donné naissance, en même temps qu'il consentit à lui remettre, pour être étudiés au point de vue chimique, une partie des échantillons obtenus par lui.

Ces corps ont un fort bel aspect et sont doués d'une riche couleur verte. Ils présentent un éclat gras et une structure cristalline voisine de celle des paraffines ou mieux encore du blanc de baleine, dont leur consistance les rapproche également.

Ils paraissent contenir en grande partie le principe fluorescent des produits commerciaux. Les circonstances dans lesquelles ces produits prennent naissance sont les suivantes. Quand le traitement industriel des pétroles de Pen-

sylvanie a fourni déjà l'essence (densité, 0,715) et l'huile lampante (densité, 0,800), les produits visqueux repassent dans de vastes cornues chauffées à feu nu, où la dessiccation est poussée jusqu'à la formation du coke.

Ils reforment d'abord des produits gazeux qui se dégagent, puis ils distillent des produits liquides qui sont réunis aux produits à épurer. C'est vers la fin de ce traitement que passent les produits qui contiennent le *pétrocène* (c'est ainsi que le Dr Tweddle désigne le produit initial), qu'on sépare des huiles et de la majeure partie des paraffines par expression et recristallisation.

Ce pétrocène est donc la matière première; sa couleur est d'un vert très-prononcé; sa densité est d'environ 1,206.

Il est, en somme, peu abondant, puisque cinquante mille barils de pétrole en fournissent seulement quelques kilogrammes.

C'est ce pétrocène que le Dr Tweddle a réparti par cristallisation fractionnée en différents produits qu'il distingue par leurs points de fusion, et auxquels il a donné les noms de *carbozène, carbopétrocène, thallène,* etc. Ce dernier est un produit de sublimation du pétrocène; il est d'un jaune tirant sur le vert; il fond vers 210 degrés. De même que ses congénères, son point de fusion est donc de beaucoup supérieur à celui des paraffines (fusibles, comme on sait, au-dessous de 65 degrés). Les chiffres observés à cet égard par le Dr Tweddle s'élèvent de 370 à 460 degrés F., soit 190 à 240 degrés C.

Tel est le produit rapporté en France par M. R. David et que nous avons soumis à l'examen chimique. Une étude première nous a montré d'abord que ces différents corps ne sont autre chose que des mélanges. Il suffit, en effet, de reprendre la matière par un dissolvant quelconque pour constater que les points de fusion n'ont absolument rien de fixe.

Sur la lame de platine, la matière fond et brûle avec une

flamme très-éclairante, puis se boursoufle et laisse finalement un résidu ferrugineux presque insignifiant.

Les dissolvants ne tardent pas à séparer chacun des composés primitifs en une série d'autres corps dont les points de fusion sont très-différents. Ce sont donc des mélanges, et non des espèces chimiques distinctes. L'analyse centésimale en a été également effectuée, et elle a montré tout d'abord que ce sont bien des carbures, et même des carbures fort élevés dans la série, puisque les nombres sont compris, pour le carbone, entre 88 et 95 pour 100, le reste étant de l'hydrogène. Ce premier résultat était déjà intéressant, puisqu'il établissait que, considérée dans son ensemble, la masse de ces produits était formée de carbures incomplets.

En effet, les carbures éthyléniques titrent 85,71 et les carbures forméniques contiennent moins de carbone; or nous avons 88 à 95, c'est-à-dire que notre produit est formé principalement par des carbures incomplets d'ordre très-élevé.

Continuant notre examen préliminaire, nous avons attaqué la masse par l'acide sulfurique concentré, qui en laisse une partie indissoute, ce qui nous a permis d'évaluer approximativement la quantité de paraffines. Cette proportion varie de 1 à 9 ou 10 pour 100.

Le brome, employé directement, se combine énergiquement à la substance, en dégageant de l'acide bromhydrique, 1 partie de carbure fixant 2 à $2\frac{1}{2}$ parties de brome.

Enfin, nous avons aussi constaté la formation de picrates, dont les points de fusion, de même que ceux des bromures, n'offraient rien de fixe.

L'ensemble de ces résultats préliminaires montre surabondamment que ces corps ne sont autres que des mélanges fort complexes de carbures d'hydrogène appartenant aux séries les plus incomplètes.

Pour entreprendre la séparation, nous avons laissé de

côté la distillation fractionnée, qui avait déjà donné au Dr Tweddle tout ce qu'elle pouvait fournir et qui était incapable, comme la cristallisation du reste, d'isoler les corps les uns des autres.

Les carbures dont il s'agit, en effet, ont des points d'ébullition très-voisins et compris sensiblement de 350 à 450 degrés C. environ.

Ils se dissolvent tous réciproquement, et dès lors on ne pouvait songer à les séparer par cette méthode. Nous avons alors pensé à traiter le produit par les liquides susceptibles de le dissoudre incomplétement, en variant les essais tant au point de vue de la nature du dissolvant qu'à celui de la température à laquelle on opère.

Ces différents essais nous ont montré que l'alcool employé à l'ébullition ne dissout qu'une partie de ces composés, de même que l'éther ; tandis que le sulfure de carbone, le chloroforme et la benzine employés en excès finissent par tout dissoudre, sauf un très-faible résidu.

Après des tâtonnements assez nombreux, nous nous sommes arrêtés à l'emploi de l'alcool bouillant, qui fournit un premier mode de séparation qu'il est facile de compléter ultérieurement par l'emploi méthodique des autres dissolvants.

Ce mode d'investigation permet, comme on va le voir, de répartir la masse initiale en une série de coupes solubles dans les différents milieux alcooliques de degrés variables ou mixtes, dans lesquels l'addition de l'alcool, ou finalement de l'eau, amène une série de précipitations fractionnées dont l'ensemble comprend la totalité du produit mis en expérience.

C'est ainsi que nous avons été amené à employer la méthode dont nous allons maintenant exposer le principe.

Méthode de séparation par les dissolvants. — La matière pulvérisée est épuisée par l'alcool à 94 degrés bouil-

lant, qui laisse un fort résidu coloré en vert plus ou moins foncé. On filtre à chaud.

Les liqueurs, foncées et fortement fluorescentes, laissent déposer, par simple refroidissement, un premier produit qu'on recueille sur un filtre.

Le liquide alcoolique est alors distillé en partie, ou mieux additionné d'un dixième d'eau qui le ramène à 80 ou 82 degrés, en même temps que se précipite un nouveau corps, généralement d'aspect floconneux, qui est recueilli par filtration et examiné séparément.

Une nouvelle addition d'eau en volume égal abaisse à 40 degrés environ le titre de l'alcool, en même temps que se produit une sorte d'émulsion, de nuance presque blanche, qui fournit un troisième produit.

Le liquide, filtré, est distillé pour enlever l'alcool, et l'eau qui reste contient à peine des traces de matières organiques.

Chacune de ces coupes, dont le point de fusion est distinct, est ensuite examinée à part et soumise à un ensemble de traitements qui permettent d'en préciser la nature.

Quant au résidu insoluble dans l'alcool bouillant, on l'épuise successivement à froid par l'éther, l'essence de pétrole, le sulfure de carbone, le chloroforme et enfin la benzine.

Chacun de ces dissolvants laisse, par évaporation convenable, des produits cristallisés ou amorphes dont la purification est devenue possible.

Leur point de fusion varie de l'un à l'autre.

Enfin, il est facile de fractionner à nouveau chacun de ces produits partiels, engagés dans les dissolutions précitées, par des additions convenables d'alcool (dans lequel le mélange de carbures est insoluble), de manière à effectuer une nouvelle précipitation fractionnée, suivant la quantité d'alcool ajoutée. On forme ainsi une série de milieux alcooliques mixtes, dans lesquels l'addition ultime de l'eau re-

précipite en dernier lieu le dissolvant primitif (choroforme, benzine, sulfure de carbone), entraînant avec lui la portion de carbure la plus soluble à la fois dans le mélange alcoolique, et finalement dans le dissolvant lui-même.

On retrouve, après évaporation de ce dissolvant, le carbure en nature.

Les détails qui précèdent suffisent pour montrer qu'il est facile de répartir chaque mélange primitif en une dizaine au moins de précipités partiels, qu'on examine isolément.

Au surplus, il est toujours facile de procéder sur l'une quelconque des coupes ainsi établies comme sur un carbure initial, et on peut le refractionner, cela va sans dire, par distillation ou cristallisation. La séparation, en tout cas, en est très-sensiblement facilitée.

Disons seulement, pour terminer, que, toutes les fois qu'il a été possible, on a écarté l'emploi de la benzine et des huiles de houille, afin d'éviter la formation éventuelle de leurs combinaisons avec les carbures à étudier.

Le sulfure de carbone, l'éther, l'essence de pétrole, le chloroforme surtout, ont servi à la séparation, et la benzine ou le toluène n'ont été employés qu'après essai préalable sur une portion de matière, montrant que le carbure ne subissait pas de variation dans ses propriétés par l'emploi du dissolvant, et l'on verra plus loin que, malgré les facilités qu'ils présentent pour l'épuisement de la matière, on a dû s'interdire l'usage de la benzine, du toluène, des huiles de houille légères et même de pétrole, toutes les fois qu'on opère à chaud, et qu'il s'agit d'engager dans une dissolution, puis de retrouver *à l'état primitif*, les carbures les plus incomplets, qui sont en même temps les plus insolubles.

Cette méthode par les dissolvants permet de fractionner les corps d'après un principe tout différent de celui de la distillation ou de la cristallisation fractionnée; c'est pourquoi nous lui avons donné la préférence.

Appliquée successivement aux produits venus d'Amé-

rique, elle les a résolus en une série de carbures sensiblement les mêmes, les proportions du mélange étant seules variables. L'alcool bouillant enlève de l'anthracène peu soluble à froid, et qui se retrouve uni surtout au phénanthène dans le dépôt obtenu par refroidissement. L'alcool froid contient le phénanthène et les paraffines, ainsi que de petites quantités des autres carbures, tels que le pyrène, et probablement aussi le stilbène, l'acénaphtène, le tolane, etc.

Le résidu insoluble dans l'alcool bouillant retient encore de l'anthracène et du pyrène; mais on y trouve surtout, sans parler de carbures nouveaux, le chrysène, le chrysogène et les carbures à molécule très-complexe, comme le benzérythène, le parachrysène, le paranthracène, etc., difficilement solubles dans la benzine ou le toluène à l'ébullition.

Comme dernier résidu après épuisement par tous les dissolvants neutres, on obtient une très-minime quantité d'une poudre sombre, d'un rouge violacé, la même pour tous les produits. Cette poudre est entièrement et facilement soluble dans une très-petite quantité d'acide chlorhydrique, qui fournit ainsi un liquide jaune où le prussiate dénote immédiatement la présence du fer.

Telle est, dans son ensemble, la méthode à laquelle nous nous sommes arrêtés.

Il est évident que les séparations ainsi obtenues sont loin d'être complètes. Les solubilités, en effet, sont largement influencées par les dissolutions réciproques de ces carbures nombreux et similaires.

Enfin, il est bien entendu que l'action des dissolvants n'est jamais poussée jusqu'à épuisement absolu, ce qu'il ne serait pas possible d'atteindre pour les corps peu solubles. Ces résultats sont donc relatifs et doivent être subséquemment repris un à un.

Il nous reste maintenant à donner la description de ce

que nous avons trouvé en opérant sur deux échantillons aussi différents que possible : en premier lieu, le produit primitif, contenant la totalité des carbures ; en second lieu, la partie la moins fusible et la moins volatile.

CHAPITRE PREMIER.

EXAMEN DU PRODUIT PRIMITIF OU PÉTROCÈNE.

Le produit complexe désigné sous le nom de *pétrocène* représente l'ensemble des carbures formés vers la fin de la distillation industrielle. Il est d'un vert éclatant, et cristallisé à peu près comme le blanc de baleine.

Analysé en bloc, il titre 93,5 pour 100 de carbone.

Il commence à fondre vers 160 degrés, mais il n'est en fusion complète qu'à partir de 180 ou 190 degrés.

Sa densité est de 1,206.

Enfin, il commence à entrer en ébullition dès 200 degrés et la température s'élève ensuite bien au delà de l'ébullition du mercure.

Nous avons dit déjà que, chauffé avec un quart à peu près d'acide sulfurique, à deux reprises différentes, il laisse un produit inattaqué qui représente les paraffines ; à peine 6 pour 100 du poids total.

Le corps est d'abord pulvérisé aussi finement que possible, afin de favoriser l'épuisement par l'alcool, qui s'effectue dans un appareil à reflux.

Après une heure environ d'ébullition de l'alcool à 95 degrés, on filtre bouillant. On sépare ainsi le produit en deux parties :

1° Un résidu insoluble ;

2° Une partie soluble.

Examinons-les.

1° *Solution alcoolique.* — La liqueur est d'un rouge verdâtre, extrêmement fluorescente. On réitère l'opération jusqu'à ce que les liqueurs soient à peine teintées de jaune

clair. De la sorte, l'alcool enlève environ le tiers en poids du produit (17 grammes sur 50).

L'alcool filtré, bouillant, abandonne par refroidissement un corps cristallin, d'un jaune verdâtre, pesant un peu plus de 5 grammes.

La composition de ce carbure est complexe ; on peut dire cependant qu'il contient de l'anthracène, qu'on peut isoler par plusieurs cristallisations dans l'alcool, et reconnaître en le transformant en picrate, ou mieux encore en anthraquinone fusible à 275 degrés.

Quand l'anthracène a été suffisamment isolé par des cristallisations dans l'alcool, il donne aussi, par le réactif anthracénonitré de M. Fritzsche, la coloration rose violacé caractéristique.

L'alcool filtré froid, et demeuré fluorescent, retient encore une dizaine de grammes de carbures, que l'on précipite par fractions au moyen de l'eau.

C'est dans ces produits que se rencontrent surtout les paraffines, inattaquables par l'acide sulfurique concentré, et dont nous avons signalé plus haut le point de fusion, qui s'élève jusqu'à 90 degrés, et la densité, voisine de 0,994 ; leur examen n'a pas été poussé plus à fond.

2° *Examen du résidu insoluble dans l'alcool.* — L'intérêt, en effet, se porte de préférence sur le résidu insoluble dans l'alcool bouillant, qui présente une teneur en carbone faite pour éveiller l'attention, car elle ne tombe jamais au-dessous de 94,5 et dépasse souvent beaucoup ce chiffre.

Là se trouvent donc concentrés les carbures incomplets les plus élevés.

Ce produit forme la partie principale de la masse du pétrocène et de ses dérivés. Nous avons dit que c'est environ les deux tiers de la quantité totale.

On épuise cette masse pulvérulente, mais cristalline, par l'éther à froid. Ce dissolvant s'empare d'une quantité assez considérable de carbures, dont la nuance varie du jaune

blanchâtre à l'orangé, en passant par le jaune le plus pur.

On distille incomplétement l'éther, on filtre à froid pour séparer le dépôt, qui est d'un jaune franc et nettement cristallin. Le liquide foncé retient un corps de nuance orangé rougeâtre.

En reprenant ces produits obtenus par l'éther au moyen de l'alcool et du pétrole léger, on en peut retirer de l'anthracène, du pyrène fusible à $+142^{\circ}$, des traces de chrysène, de chrysogène, et aussi du corps récemment désigné par M. Fittig sous le nom de *fluoranthène*.

Après lavages convenables, j'y ai également rencontré le corps signalé par M. Fritzsche comme fusible à $+235^{\circ}$, et donnant immédiatement, et *à froid*, des points rouges en présence d'une solution alcoolique d'acide picrique.

L'eau mère qui a fourni le pyrène (principalement par l'essence de pétrole) retient une portion de la matière fluorescente; l'addition d'alcool précipite mal ces carbures. Leur proportion, en tout cas, est très-peu considérable.

Le résidu indissous par l'éther, et dont la nuance verte s'accentue de plus en plus, est ensuite soumis à l'action du sulfure de carbone ou à celle du chloroforme, employé d'abord à froid, et enfin à chaud. On dissout ainsi la presque totalité du résidu.

C'est la solution sulfocarbonique qui, par la quantité et la variété des produits qu'elle contient, réclame un examen plus attentif et approfondi.

Sa nuance est très-foncée. Quand on la laisse s'évaporer à l'air libre, il ne tarde pas à s'y déposer un corps en cristallisations mamelonnées dont la nuance est ce vert éclatant et riche que présentent les carbures cristallisés primitifs. Cette couleur, par une simple recristallisation dans le pétrole ou la benzine, passe au jaune à peine verdâtre.

On évapore donc la majeure partie du liquide, et il se précipite tout d'abord le corps jaunâtre dont nous venons

de parler. On le purifie en le lavant à l'éther froid à plusieurs reprises, et finalement on le dissout à l'ébullition, dans l'essence de pétrole bouillant de 90 à 110 degrés environ.

Par refroidissement, on obtient une magnifique cristallisation d'un corps jaune clair fusible à + 248°. Il se présente sous forme de prismes rhombiques. On peut également le faire cristalliser dans la benzine, qui l'abandonne en lamelles brillantes et comme micacées.

Ce corps, difficilement soluble dans l'éther et le sulfure de carbone, l'est davantage dans le chloroforme. C'est le produit désigné sous le nom de *chrysène* par la majeure partie des auteurs allemands.

Les dernières portions des lavages à l'éther se chargent d'un corps fusible vers 200 degrés, d'un jaune plus accentué que le précédent, dont il offre à peu près la composition centésimale (94,7 pour 100 de carbone), répondant à $(C^6H^2)^n$; pour $n = 6$, on a $C^{36}H^{12}$.

La solution sulfocarbonique concentrée qui a déposé le corps dont il vient d'être question est ensuite analysée et précipitée partie par partie au moyen de l'alcool.

Une première addition de 2 volumes environ d'alcool précipite un corps gris jaunâtre, peu abondant, mais intéressant néanmoins. L'addition ultérieure d'alcool, même jusqu'à 6 ou 8 volumes de la liqueur primitive, ne précipite plus rien.

Mieux vaut donc, dans ce cas, arrêter à 3 volumes la quantité d'alcool et revenir ensuite au moyen de l'eau. Le précipité gris jaunâtre est difficile à recueillir; sa densité est voisine de celle du mélange sulfocarbonique, et, comme il est extrêmement ténu, il passe facilement à travers les filtres. On parvient cependant à le rassembler en abandonnant les liqueurs au repos pendant plusieurs jours. Le liquide surnage alors le dépôt grisâtre, qu'on recueille sur un filtre.

Ce corps pulvérulent contient de l'oxygène, ainsi que le montrent les dosages effectués sur ce produit simplement desséché à + 110°.

C'est une substance peu soluble dans l'alcool et l'éther; mais l'essence de pétrole incolore et non fluorescente devient, à son contact, verdâtre et manifestement fluorescente, absolument comme le sont les pétroles du commerce.

Ce corps est donc, au moins pour une partie, la cause de la couleur et de la fluorescence bien connue des pétroles.

Il paraît contenir des traces de chrysène et de chrysogène, sans doute avec un peu de pyrène et probablement aussi des carbures plus élevés; mais le composé oxygéné qui en forme la majeure partie n'est autre qu'un mélange de quinones où domine la chrysène-quinone, ainsi qu'on s'en est assuré de la manière suivante :

La matière grisâtre, traitée à froid par de l'acide sulfurique pur, se dissout en prenant immédiatement la nuance *lilas* dite caractéristique de la chrysène-quinone.

Cette chrysène-quinone est régénérée par simple addition d'eau à la solution sulfurique, ce qui a permis de vérifier ses propriétés, et notamment son point de fusion, vers 240 degrés.

Je me suis d'ailleurs assuré, en oxydant directement le chrysène par le bichromate de potasse en solution acétique, que la chrysène-quinone qui prend ainsi naissance offre bien toutes les propriétés énoncées plus haut.

Le liquide alcoolique qui a fourni le mélange de quinones dont il vient d'être question est sensiblement décoloré ou tout au plus teinté de jaune; sa fluorescence est également plus faible, mais encore notable; on le soumet à la précipitation fractionnée au moyen de l'eau.

Il suffit d'ajouter à la liqueur $\frac{1}{10}$ de son volume d'eau pour obtenir de suite un précipité jaune orangé volumineux et comme caillebotté.

Par dessiccation, ce carbure se fonce en couleur et le pétrole bouillant lui enlève un carbure jaune orangé (chrysène?) fusible vers 250 degrés, un autre fusible vers 280 degrés, qui paraît être le chrysogène, et laisse un corps brunâtre, fusible seulement au delà de 290 degrés (*voir* p. 52).

Une plus grande addition d'eau fournit une émulsion jaune blanchâtre qui contient peu de carbure. Le point de fusion de ce carbure est voisin de 260 degrés, ce qui le rapproche du corps dont il sera question plus loin (p. 53).

Enfin on force la proportion d'eau de façon à rendre insoluble le sulfure de carbone qui se précipite, entraînant avec lui les dernières portions de carbure restant dans les liquides.

Ces carbures, solubles dans le sulfure de carbone, et dont le point de fusion est élevé au delà de 250 degrés, qui accompagnent le chrysène et le chrysogène, sont simplement mentionnés ici. Nous les retrouverons, en plus grande abondance, à propos du produit suivant; c'est pourquoi nous nous bornons à de simples renvois destinés à faciliter les rapprochements.

Quant au liquide hydro-alcoolique, on le filtre, et, par distillation, on se débarrasse de l'alcool et des traces de sulfure de carbone. L'eau qui reste en dernier lieu ne contient généralement pas de produit soluble.

Toutefois, un traitement conduit avec soin m'a donné, après évaporation du liquide aqueux au bain-marie, un très-léger résidu organique dont je n'ai pas encore suffisamment précisé la nature pour en parler ici. Ce doit être un corps oxydé, comme un acide ou un phénol.

Couleur et fluorescence des pétroles. — Mais, avant de passer outre à l'examen ultérieur des carbures, je crois utile de dire un mot de la cause probable de la couleur et de la fluorescence bien connues des pétroles.

Le produit dont l'examen fait l'objet de ce travail pré-

sente, en effet, les carbures divers dont l'ensemble produit les effets en question.

Plusieurs de ces carbures élevés, tels que le pyrène, le chrysène, le fluoranthène, le parachrysène, le chrysogène, etc., sont jaunes, à l'état libre ou en solution. C'est la nuance principale.

Une autre nuance vient s'y joindre : c'est le rouge brun, qui résulte de la dissolution du benzérythrène et des carbures supérieurs, auxquels il est bon d'ajouter les quinones ou produits d'oxydation de ces corps.

Nous venons de voir se manifester l'existence de la chrysène-quinone, à laquelle il faut joindre, sans nul doute, la pyrène-quinone et les composés d'origine analogue qui se forment par simple oxydation en présence de l'air.

Il suffit, en effet, de mettre en solution dans la benzine (laquelle est sans action sur le sulfate d'indigo) la plupart des carbures supérieurs à l'anthracène, et cette expérience a été effectuée sur plus d'une dizaine, pour constater que des quantités notables de sulfate d'indigo sont décolorées *à froid,* en même temps qu'il se produit des corps oxydés, parmi lesquels on a retrouvé la chrysène-quinone.

Enfin, il ne faut pas oublier non plus qu'à partir de l'anthracène tous ces carbures sont fluorescents et même d'une manière extrêmement marquée. Cette fluorescence, qui diminue et finit par disparaître à la lumière, est généralement bleue, tirant plus ou moins sur le violet, et cette nuance contribue sans aucun doute à la couleur verdâtre des pétroles, en même temps qu'elle produit la fluorescence elle-même.

Tel est l'ensemble des causes qui paraissent produire par leur superposition l'effet polychroïque si manifeste dans certains cas, et notamment dans les produits non épurés. La dépuration industrielle, basée sur l'emploi de l'acide sulfurique concentré, enlève, en effet, la presque totalité

des composés oxygénés ou des carbures incomplets auxquels est dû le polychroïsme.

Si dans le traitement général on emploie le chloroforme au lieu de sulfure de carbone, les résultats sont sensiblement les mêmes. Toutefois, le chloroforme se prête avec beaucoup plus de facilité que le sulfure de carbone à l'épuisement à chaud, et ses propriétés dissolvantes diffèrent aussi de celles du sulfure, ce qui peut être utilisé pour la séparation de certains carbures à point d'ébullition très-élevé.

C'est surtout dans ce cas qu'il est préférable de se servir de chloroforme et de terminer avec lui l'épuisement, attendu qu'il restitue intacts les carbures dont il s'est emparé, tandis que les détails qui vont suivre montreront qu'il n'en est pas toujours ainsi quand on se sert de la benzine, ainsi qu'on l'a fait tout d'abord.

Nous poursuivons donc jusqu'à son terme la description du traitement de la partie demeurée insoluble dans les liquides sus-mentionnés, tel qu'il a été pratiqué en premier lieu.

Le résidu, d'une teinte verte de plus en plus foncée, titré en bloc, ne contient pas moins de 96 pour 100 de carbone. On le lave à l'alcool, puis on le sèche et on l'épuise à chaud par la benzine. Le dissolvant enlève, à la longue, la presque totalité de la masse et ne laisse qu'un résidu rouge brun, violacé, très-peu abondant. Son poids est négligeable et ne représente pas plus du millième de celui du carbure initial, le pétrocène. Il se dissout en totalité dans une faible quantité d'acide chlorhydrique étendu, et la liqueur donne tous les caractères des sels de fer.

Les appareils en fonte ou en tôle qui servent dans l'industrie sont évidemment le point de départ de ce composé ferrugineux, sur lequel nous n'insistons pas davantage.

3° *Étude des produits fournis par l'action de la benzine bouillante.* — Nous avons dit que la benzine bouil-

lante finit par dissoudre la presque totalité du résidu insoluble dans le sulfure de carbone froid.

Par filtration à chaud, on obtient un liquide extrêmement fluorescent qui dépose, par refroidissement, du chrysène et un mélange de carbures à point de fusion s'élevant jusqu'à 280 degrés (chrysogène de M. Fritzsche). Ce mélange est en partie soluble dans l'éther, qui laisse indissous le chrysène ainsi que les carbures voisins.

Les dernières portions, épuisées par une grande quantité de benzine chaude, donnent un carbure jaune citron clair, très-peu soluble, fusible à 290-300 degrés. Ces produits paraissent souillés d'une trace de quinone verte qui s'oxyde à l'air et laisse finalement le corps blanc.

Le toluène et les huiles de houille, bouillant au-dessous de 120 degrés, donnent sensiblement les mêmes résultats que la benzine.

Quand les solutions bouillantes ont été concentrées pour laisser cristalliser les carbures jaunes ci-dessus, fusibles de 240 à 300 degrés, on finit par avoir un liquide incristallisable, presque sirupeux s'il a été énergiquement concentré, et fortement teinté de brun rougeâtre, avec fluorescence très-manifeste. C'est de ce produit que nous allons maintenant nous occuper.

La liqueur visqueuse est filtrée et additionnée de cinq à six fois son volume d'alcool, puis agitée fortement pour diviser le précipité formé et faciliter la dissolution de l'huile de houille dans l'alcool.

Par le repos ou la filtration, on sépare une masse poisseuse qu'on lave à l'alcool à plusieurs reprises, puis à l'eau bouillante, qui lui enlève des traces d'alcool et de benzine retenus énergiquement et auxquels est due principalement la consistance visqueuse.

Ce corps est ensuite dissous à l'ébullition dans une grande quantité de pétrole bouillant vers 100 degrés.

Par refroidissement on obtient une poudre blanchâtre,

fusible vers + 88°. L'éther la dissout encore plus facilement que le pétrole.

Ce corps est un mélange que l'acide acétique cristallisable sépare, à l'ébullition, en deux parties :

La première, soluble dans l'acide acétique bouillant, qui l'abandonne par addition d'eau sous la forme d'une poudre blanche fusible vers 95-97 degrés ;

La seconde, la plus considérable, insoluble dans l'acide acétique bouillant, fusible vers 118-120 degrés.

Nous allons maintenant les examiner successivement.

(*a*) *Carbure soluble dans l'acide acétique bouillant.* — Il est blanc ou à peine jaunâtre, peu soluble dans l'alcool, qui le dissout cependant un peu à chaud; il est fort soluble dans l'éther et dans la benzine, fort peu dans le pétrole froid.

Après régénération de sa combinaison picrique, il fond vers 101-102 degrés.

Soumis à l'analyse, il a fourni les nombres suivants :

		gr
I.	Matière employée	0,0875
	Eau	0,045
	Acide carbonique	0,304
II.	Matière employée	0,053
	Eau	0,024
	Acide carbonique	0,184

Ce qui, traduit en centièmes, donne :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé $(C^6H^2)^n$.
C	94,74	94,69	94,7
H	6,0	5,6	5,3

C'est donc sensiblement un corps de formule $(C^6H^2)^n$. Cette formule répond déjà à différents carbures, notamment le chrysène $C^{36}H^{12} = (C^6H^2)^6$, fusible au delà de 200 degrés, insoluble dans l'éther, et le fluoranthène de

MM. Fittig et Gebhard [1], $C^{30}H^{10}$ ou $(C^6H^2)^5$. Ce dernier se rapproche beaucoup du carbure en question par son point de fusion, situé à 109 degrés. Mais le fluoranthène est soluble dans l'alcool, plus que le pyrène, et enfin son picrate est fusible vers 182 degrés et d'un jaune rougeâtre; tandis que le picrate du nouveau corps, d'un jaune pâle, fond vers 96-98 degrés, en tout cas au-dessous de 100 degrés. Cette différence, jointe à la solubilité dans l'alcool, me paraît suffire à distinguer les deux carbures.

Le picrate, d'ailleurs, fournit des chiffres qui conduisent à assigner au nouveau corps la formule $(C^6H^2)^4$ plutôt que $(C^6H^2)^5$, qui est celle du fluoranthène.

Cette combinaison prend naissance quand on abandonne le carbure en solution éthérée en présence d'une quantité relativement insuffisante d'acide picrique. Par évaporation, il se forme un composé blanc jaunâtre quand il se sépare rapidement, en lamelles jaunes pâles quand l'évaporation est très-lente. C'est le picrate du carbure.

Soumis à l'analyse par l'eau ammoniacale, ce picrate a donné les résultats suivants :

Matière employée..............	0,371 gr
Carbure régénéré...............	0,150

En centièmes, 40,43 pour 100 de carbure.

La formule $(C^6H^2)^4C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$, ou $(C^{24}H^8)$, $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$, exige 40,2 pour 100 de carbure.

C'est donc la formule brute $C^{24}H^8$ qui paraît préférable, et, sauf vérification ultérieure de la constitution et des origines, elle classe le corps nouveau à côté de l'acénaphtène $C^{24}H^{10}$.

La formule $C^{24}H^8$ représente déjà un corps décrit en Allemagne par MM. A. Behr et Van Dorp, qui l'ont dénommé *acétylène-naphtaline*, puis par M. Blumenthal sous le nom d'*acénaphtylène*. Il est formé aux dépens

(1) *Deutsche chem. Gesellsch.*, t. X, p. 2141.

de l'acénaphtène et susceptible de le régénérer par hydrogénation.

Ces deux carbures sont isomères, ainsi que le montre la comparaison de leurs propriétés. L'acénaphtylène, en effet, se dissout facilement dans l'alcool et fond à $+92°$.

Enfin sa combinaison picrique cristallise en aiguilles d'un jaune foncé, fusibles à $+202°$, ce qui constitue un ensemble de différences suffisantes pour établir l'isomérie.

(*b*) *Carbure insoluble dans l'acide acétique bouillant.* — Tel qu'on le retire après une ébullition de plusieurs heures dans l'acide cristallisable, c'est une masse d'un blanc grisâtre, fusible vers 120 degrés.

Sa densité est de 1,096 à $+15°$. A l'ébullition, il tombe à peine au fond de l'acide acétique bouillant.

Il est insoluble dans l'alcool, même bouillant, ce qui le distingue notamment du stilbène, du pyrène, etc.; l'acide acétique à l'ébullition ne le dissout pas non plus, ce qui permet la séparation d'avec le précédent. Très-soluble dans l'éther, la benzine, les huiles légères de houille, l'évaporation l'abandonne sous forme de masse visqueuse non cristallisée, qui se divise ultérieurement et se fendille, par suite de craquelures provenant de l'évaporation lente des dernières parties du dissolvant.

En se servant de pétrole léger, le carbure se dissout en proportion notable à l'ébullition, et, par refroidissement lent, on obtient une substance blanche, formée de cristaux microscopiques grenus, courts et terminés par des pyramides surbaissées.

Le chloroforme et le sulfure de carbone, qui le dissolvent également en abondance, le laissent sous forme de poudre cristalline, mais plus souvent encore de masse amorphe, suivant la rapidité de l'évaporation.

Le mode de purification le plus avantageux nous a donc paru l'emploi du pétrole léger, qui dissout le carbure à chaud et le laisse cristalliser par refroidissement.

Le corps fond alors vers 119 degrés.

Il a fourni à l'analyse les résultats ci-dessous :

I.	Matière employée	$0^{gr},0625$
	Eau	0,030
	Acide carbonique	0,218
II.	Matière employée	0,175
	Eau	0,073
	Acide carbonique	0,611

En centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $(C^7H^2)^n$.
C	95,36	95,25	95,4
H	5,5	5,10	4,6

Ici, l'interprétation de la formule n'est pas sans quelque difficulté ; au premier abord, la coïncidence des résultats analytiques avec ceux que la théorie indique pour $(C^7H^2)^n$ paraît concluante. Nous verrons plus bas pourquoi il semble prudent de demeurer sur la réserve.

Ce carbure retient très-fortement des quantités appréciables des dissolvants avec lesquels il a été en contact, tels que alcool, éther, benzine, et jusqu'à complète dessiccation la consistance demeure visqueuse. On doit alors le chauffer à l'ébullition en présence de l'alcool, puis de l'eau, enfin de l'acide acétique, qui le laisse à l'état solide et cassant.

Desséché avec soin à + 100°, et même fondu et porté à 150 degrés pour le débarrasser de l'acide acétique, de l'alcool ou de la benzine qu'il pourrait retenir, sa composition centésimale ne varie pas.

Mais au delà de 150 degrés, si on le chauffe jusqu'à 250 degrés environ, le point d'ébullition étant supérieur à + 360°, il perd graduellement une petite quantité d'un carbure qui ne se solidifie pas par le refroidissement.

Le résidu, de nuance foncée, contient plus de carbone et titre environ 96 pour 100, chiffre que je n'avance que sous

réserve, attendu qu'il n'a été effectué à cet égard qu'une seule analyse.

Le réactif de Fritzsche n'offre rien de caractéristique, du moins tant qu'on l'emploie dans la benzine ou le toluène. Le carbure ne paraît pas se combiner à l'oxanthracène binitré et prend l'apparence visqueuse et amorphe dont nous avons parlé; peut-être la cause en est-elle due à la benzine elle-même, qui, en s'unissant au carbure pour former une masse amorphe et visqueuse, peut empêcher mécaniquement la cristallisation.

L'acide nitrique fumant le dissout tranquillement, et par addition d'eau on précipite un produit blanc sensiblement inodore.

Les agents d'oxydation agissent difficilement sur le nouveau corps. Le bichromate de potasse notamment, chauffé avec l'acide acétique cristallisable à l'ébullition, en présence du nouveau carbure, ne l'attaque que fort lentement, et, après douze heures d'ébullition, on retrouve la presque totalité du carbure inattaqué. C'est à peine si l'on recueille des traces d'un composé verdâtre, insoluble dans l'eau, et qui a paru fusible vers 145-150 degrés.

Ce carbure est remarquable par la difficulté qu'on éprouve à le combiner à l'acide picrique. En solution éthérée, le picrate ne cristallise pas, non plus que dans la benzine. Fondu à $+125^{\circ}$ avec de l'acide picrique, il paraît y avoir combinaison, mais on n'a pu parvenir à isoler le picrate.

On n'obtient pas non plus de picrate cristallisé en faisant bouillir le carbure avec une solution picrique dans l'alcool.

Revenons maintenant sur l'ensemble des faits observés sur ce carbure, et en particulier sur la formule qu'il convient d'adopter. Nous avons vu, premièrement, avec quelle opiniâtreté ce corps retient les dissolvants, et particulièrement la benzine, au sein de laquelle il est soluble en toutes proportions et incristallisable.

Deuxièmement, chauffé au-dessus de 150 degrés, il perd une certaine quantité d'un carbure liquide à la température ordinaire.

Troisièmement, le résidu élève sa teneur en carbone jusqu'à 96 pour 100 environ.

Quatrièmement, on n'a rencontré jusqu'ici ce corps, de même que le précédent, qu'après des traitements prolongés en présence de la benzine ou du toluène à l'ébullition.

Enfin, sans insister plus qu'il ne convient sur la difficulté à préparer le picrate, si l'on tient compte de ce que la masse initiale, dissoute dans la benzine, titrait en bloc 96 et même un peu plus, on en vient à se demander comment on n'en retire que deux carbures, dont le premier contient 94,7 et le second 95,36 de carbone, sans qu'il y ait eu de dépôt de charbon, l'opération ayant été effectuée entièrement par dissolution et précipitation ultérieures.

Telles sont les raisons qui me font hésiter à admettre purement et simplement la formule $(C^7H^2)^n$, bien qu'elle se rapproche remarquablement des résultats analytiques.

Remarquons en outre que, par la chaleur maintenue au-dessous du point d'ébullition du carbure, nous avons un résidu qui titre environ 96 et me paraît voisin, sinon identique, avec le bitumène de M. Berthelot; ceci nous mène à $(C^8H^2)^n$, qui correspond exactement à 96 pour 100. Faisons maintenant $n = 6$, on a $C^{48}H^{12}$; or, avec la benzine,

$$\underbrace{C^{48}H^{12}}_{\text{Bitumène?}} + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} = C^{60}H^{18},$$

pour lequel le calcul conduit à 95,23, chiffre suffisamment proche de celui donné par l'analyse.

Cette interprétation, actuellement hypothétique encore, ou toute autre semblable, me paraît préférable à celle qui consiste à admettre $(C^7H^2)^n$ purement et simplement, et plus en harmonie avec l'ensemble des faits.

En tout cas, on voit ici se manifester avec évidence cette tendance énergique des corps incomplets à s'annexer les composés plus ou moins similaires, tendance qui paraît être la cause de la multiplicité et de l'instabilité des carbures les plus élevés, et dont ce qui va suivre nous fournira de nouveaux exemples.

CHAPITRE II.

EXAMEN DU CARBOPÉTROCÈNE.

Le second produit examiné est la portion la moins fusible obtenue par cristallisation fractionnée du pétrocène; il est désigné sous le nom de *carbopétrocène*. En bloc, il contient 96 environ pour 100 de carbone. Il commence à fondre à 200 degrés, et la fusion est complète à 238 degrés.

Son point d'ébullition est extrêmement élevé, et c'est à peine s'il se volatilise quelque chose à l'ébullition du mercure. Il ne contient pour ainsi dire pas de paraffines. Sa nuance est un vert sombre, tirant sur le brun.

La densité, à $+ 10°$, est de 1,235 sensiblement.

L'alcool bouillant enlève à ce corps pulvérisé environ le dixième de son poids de carbures solubles, tant à chaud qu'à froid.

La solution chaude laisse déposer par refroidissement un corps d'un jaune verdâtre où le réactif de Fritzsche fait reconnaître la présence de l'anthracène.

Mais, sans insister sur les résultats de la solubilité dans l'alcool, qui n'enlève guère que des carbures tenant 94 à 95 pour 100 de carbone, arrivons de suite à l'examen du résidu insoluble qui contient les carbures élevés, susceptibles de donner des indications nouvelles, puisque le pyrène, le benzérythrène et le parachrysène ne dépassent pas 95 pour 100.

Ce que nous allons dire maintenant se rattache donc au groupe nouveau des carbures titrant au delà de 95 et

répondant à l'une des formules théoriques $(C^8H^2)^n$, $(C^{10}H^2)^n$, $(C^{12}H^2)^n$, et même $(C^{14}H^2)^n$, ou à leurs combinaisons.

Le produit, sensiblement insoluble dans l'alcool bouillant employé à plusieurs reprises, est cristallin et d'un vert sombre; il représente les $\frac{9}{10}$ de la masse totale du carbopétrocène.

On le traite d'abord à froid par le pétrole (bouillant audessous de 100 degrés) pour enlever les traces de paraffines qui peuvent se rencontrer.

Un lavage à l'alcool enlève ensuite le pétrole, et, après dessiccation à + 100°, le composé est analysé pour connaître sa teneur en carbone.

I. 0,330 de matière ont fourni :

Acide carbonique	0,1174
Eau	0,096

II. 0,0665 de matière ont fourni :

Acide carbonique	0,235 [1]
Eau	0,035

Ce qui, traduit en centièmes, donne :

	I.	II.
C	97,09	97,12
H	3,3	3,9

Or $(C^{10}H^2)^n$ répond à 96,77 pour 100 et $(C^{12}H^2)^n$ à 97,29. Nous sommes donc ici en présence d'un groupe nouveau.

Pour séparer autant que possible les carbures qui en-

---

[1] Nous ferons, à propos de ces dosages, une remarque applicable à tous les résultats où le carbone dépasse 96 pour 100. Nous avons répété les analyses en deux séries distinctes, et, dans l'une d'elles, nous avons, à dessein, forcé la proportion de matière employée, de façon à obtenir des quantités d'acide carbonique variant de 1000 à 1500 milligrammes pour une seule combustion. La concordance s'est montrée satisfaisante, ainsi que cela ressort des chiffres ci-dessus.

trent dans la composition de cette masse complexe, on la traite d'abord à froid par l'éther, jusqu'à ce que la solution éthérée, d'abord rouge foncé, devienne à peine teintée de jaune. Dans ces conditions, l'éther se charge d'un mélange de carbures dont le poids est sensiblement le tiers de la masse primitive.

On trouve, parmi les carbures qui se dissolvent dans l'éther, du pyrène, de l'anthracène, du benzérythrène et des traces de chrysène.

Après le traitement à l'éther froid, on épuise à nouveau par l'alcool à 95 degrés bouillant, et il semble que la solubilité dans ce dissolvant soit augmentée par suite de l'action précédente de l'éther.

Après l'éther et l'alcool bouillant, il reste un résidu brun foncé dont le poids est un peu plus de la moitié de celui de la masse insoluble dans l'alcool bouillant. On le dessèche, puis on le traite à l'ébullition par le chloroforme, qui se colore immédiatement en brun rougeâtre. La liqueur, en outre, est fortement fluorescente.

On filtre à l'ébullition et l'on distille aux trois quarts, puis on laisse refroidir. Il se précipite un corps brun orangé et il reste en solution un composé de nuance plus foncée, qu'on obtient par évaporation à part.

En réitérant ce traitement jusqu'à épuisement, on obtient un corps brun rougeâtre qui, après plusieurs traitements à l'éther froid, se présente sous la forme d'une poudre d'un brun mêlé de gris et de jaune rougeâtre. Sa quantité représente le tiers de la masse insoluble dans l'alcool bouillant.

Ce corps est fusible au delà de 305 degrés, et la masse fondue, d'un brun foncé par transparence, est verte par réflexion.

Lavée à l'éther froid, la partie soluble dans le chloroforme fournit une liqueur rougeâtre qui, par évaporation, abandonne une poudre rouge orangé qui m'a paru n'être autre chose que du benzérythrène.

Le pétrole bouillant vers 100 degrés enlève ensuite un corps d'un jaune vif, cristallin, fusible à 250 degrés, qui est le chrysène des auteurs allemands. Les dernières liqueurs du traitement par le pétrole contiennent surtout le carbure jaune lamelleux et nacré, fusible vers 270 degrés, colorant en jaune d'or les liqueurs alcooliques, éthérées, etc., joint au corps que M. Fritzsche désigne sous le nom de *chrysogène*.

Relativement au pétrole, nous ferons une remarque du même ordre que celle dont il a été question pour la benzine. Nous avons été conduits, dans la plupart des cas, à lui substituer l'acide acétique cristallisable comme moyen de séparation, attendu que le pétrole paraît modifier également la nature des carbures élevés et notamment leur faire subir, au point de vue de la teneur en carbone, une rétrogradation manifeste.

Quand le produit a été épuisé par l'éther et le chloroforme à chaud, il peut encore fournir à l'alcool bouillant une nouvelle proportion d'un carbure jaune, cristallisé en aiguilles, qui se précipite par refroidissement, en offrant l'apparence nacrée et soyeuse que présente notamment le stéarate acide de soude. On peut également l'extraire du carbure brun ci-dessus, fusible vers 305 degrés.

Ce corps, purifié par plusieurs cristallisations, nous servira de type pour ces carbures élevés comme teneur en carbone. C'est un corps blanc ou à peine jaunâtre, d'un éclat nacré très-vif.

Il est cristallisé en lamelles ou en aiguilles excessivement fines. Obtenu comme on vient de le dire, il fond entre 270 et 275 degrés. Après régénération de son picrate, il fond vers 268 degrés.

Il est presque insoluble dans l'alcool et l'éther, soluble à chaud, surtout dans le pétrole et la benzine, assez soluble dans le sulfure de carbone, difficilement dans le chloro-

forme même à chaud, mieux dans l'acide acétique cristallisable.

Il est très-électrique, et il suffit de frotter un agitateur, puis de l'introduire dans le flacon, pour voir s'attacher une sorte de guirlande de parcelles de carbure. Enfin, il possède une fluorescence d'un bleu violacé qui rappelle celle du sulfate de quinine, dont elle diffère seulement par une intensité beaucoup plus forte.

Cette fluorescence des dissolutions finit par disparaître en présence de la lumière.

La combustion à l'oxyde de cuivre donne :

I.	Matière employée	0,131
	Eau	0,035
	Acide carbonique	0,466
II.	Matière employée	0,099
	Eau	0,032
	Acide carbonique	0,353

Ce qui fait, en centièmes :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé pour $(C^{12}H^{2})^{n}$.
C	97,02	97,23	97,29
H	3,07	3,5	2,71

Ce corps s'oxyde facilement par l'acide acétique et le bichromate, en donnant un corps rouge brique, insoluble dans l'eau, soluble dans la benzine et susceptible de se volatiliser.

Reste à préciser la valeur de *n* dans la formule $(C^{12}H^{2})^{n}$. Pour cela j'ai eu recours à l'acide picrique, dont l'usage a été introduit dans la Science par MM. Fritzsche et Berthelot. On sait le parti qu'on en tire souvent en pareille circonstance, mais ici je me suis heurté à une difficulté particulière.

Bien que le carbure en question soit fort peu soluble

dans l'éther, l'alcool et le chloroforme (la benzine et les carbures liquides doivent être écartés), il se combine néanmoins et même facilement à l'acide picrique; mais, autant que cela ressort actuellement de mes expériences, il y aurait formation de plusieurs picrates.

En effet, si l'on met en présence parties égales de carbure et d'acide picrique en solution chloroformique, il suffit de faire tiédir la liqueur pour voir immédiatement la nuance jaune passer au rouge brun, et, par évaporation spontanée, on obtient un picrate rouge orangé en aiguilles trapues et groupées autour d'un centre commun, fort différentes, par exemple, des aiguilles rouges allongées du picrate d'anthracène. Il fond vers 135 degrés. Ce composé, détruit au bain-marie par l'eau ammoniacale, a fourni :

		En centièmes.
Matière employée......	0,234	»
Carbure régénéré......	0,080	38,46
Acide picrique........	0,152	61,54

Ce qui conduit, pour ce corps, à une formule telle que $(C^{12}H^2)^2C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$, qui exige : carbure, 38,2; acide picrique, 61,8.

Ce picrate, d'ailleurs, se détruit par les lavages à l'eau pure et à l'alcool, et revient ainsi au carbure jaune clair primitif. Pourtant le microscope n'accuse qu'un produit homogène et ne fournit aucun indice de la présence d'acide picrique libre, dont l'apparence microscopique est cependant bien tranchée et bien distincte de celle du produit ci-dessus.

Le dosage de produits d'une nuance plus rouge encore, obtenus en présence d'une plus forte quantité d'acide picrique, conduit à des chiffres en carbure inférieurs à 38 pour 100.

Persuadé que la formule du corps représente un polymère supérieur à $C^{24}H^4 = (C^{12}H^2)^2$, j'ai cherché à préparer le picrate dans d'autres conditions, et j'ai mis à profit l'insolu-

bilité du carbure dans le chloroforme, pour opérer de la manière suivante. On prend l'acide picrique ou l'un des picrates précédents, on le dissout à chaud dans le chloroforme, puis on ajoute le carbure primitif en excès. On filtre après refroidissement et l'on obtient, par évaporation, un picrate orangé dont l'aspect au microscope se rapproche du picrate ci-dessus. Cependant, la nuance est plus claire et les cristaux plus petits. Ce picrate fond vers $+185°$.

Décomposé par l'eau ammoniacale, il a fourni :

	gr	En centièmes.
Matière employée..............	1,140	»
Carbure régénéré..............	0,650	57,01
Acide picrique (différence)......	0,490	42,99

Or, la formule $(C^{12}H^{2})^{4}$ indique pour

$$(C^{48}H^{8})\,C^{12}H^{3}\,(AzO^{4})^{3}O^{2}:$$

Carbure......................	56,5
Acide.........................	43,5

Le léger excès de carbure indiqué par l'analyse s'explique parfaitement par les circonstances dans lesquelles le picrate a pris naissance. C'est donc la formule $C^{48}H^{8}$ qui paraît convenir au carbure en question [1], et il semble résulter des chiffres qui précèdent qu'il existe au moins deux et peut-être trois picrates de ce carbure répondant aux formules

$$C^{48}H^{8}[C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}],$$
$$C^{48}H^{8}[C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}]^{2},$$
$$(?)\quad C^{48}H^{8}[C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}].$$

C'est là probablement un fait à rapprocher de la fixation énergique de la benzine par un autre carbure également très-incomplet, dont il a été question pages 43 suivantes.

---

(1) La formule $C^{60}H^{10}$, qui représente l'homologue supérieur, s'accorderait aussi, à la rigueur, avec les déterminations numériques.

Pour terminer ce que nous avons actuellement à dire de ce groupe, nous mentionnerons un autre carbure qui est le plus difficilement soluble dans le chloroforme, ou qui reste en dernier lieu après les lavages, à l'éther et à l'acide acétique bouillant, du composé brun obtenu par l'action du chloroforme chaud.

L'éther et le pétrole lui enlèvent un carbure rougeâtre qui paraît être le benzérythrène. L'alcool chloroformé entraîne le carbure $C^{48}H^{8}$, précédemment décrit.

Il reste alors un carbure gris, privé de tout reflet jaune ou rouge. Ce corps est en lamelles brillantes et cristallines.

Il est très-difficilement soluble dans l'acide acétique bouillant.

Il fond au delà de 310 degrés.

Enfin, il se combine à l'acide picrique pour former un corps brun rougeâtre très-soluble dans le chloroforme, et qui présente au microscope un aspect aiguillé et finement grenu.

Ce corps, qui n'est peut-être encore qu'un mélange soumis à l'action ménagée de la chaleur, se décompose par distillation sèche en un carbure jaune aiguillé, relativement très-volatil, un carbure jaune lamelleux plus fixe, et enfin un carbure brun foncé qui résiste à la température du rouge sombre.

Ce carbure, tel qu'on l'obtient après épuisement en dernier lieu par l'acide acétique, a fourni plus de 97,6 pour 100 de carbone; il correspondrait donc à $(C^{14}H^{2})^{n}$, qui exige 97,67.

Quand l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acide acétique chauds n'enlèvent plus rien, on épuise définitivement par le toluène ou la benzine bouillante, qui entraîne les dernières portions de carbures solubles. Ces carbures, en très-minime quantité, sont nuancés de brun rougeâtre et ne titrent pas au delà de 97,4 environ.

Peut-être l'action des huiles de houille réduit-elle leur titre en carbone.

Après avoir épuisé l'action de tous les dissolvants, il reste en dernière analyse une petite quantité (moins de $\frac{1}{100}$ de la masse du carbopétrocène) d'un résidu insoluble noir, très-léger, qui a l'aspect du noir de fumée.

C'est du carbone presque pur; il titre au delà de 98 pour 100 de carbone, c'est-à-dire qu'il dépasse $(C^{16}H^2)^n$. Mais ce n'est pas un carbure; du moins est-il absolument insoluble dans tous les dissolvants auxquels il a été soumis.

RÉSUMÉ. — CONCLUSIONS.

Arrivé au terme de cette longue et laborieuse énumération, il nous reste à formuler les conclusions et à résumer brièvement les résultats épars çà et là au cours de cette description, que sa complexité rend forcément un peu confuse.

Les conclusions ne nous arrêteront pas longtemps.

Au point de vue théorique, nous nous référons à ce qui a été dit à la fin de la première Partie.

En principe et comme ensemble, c'est la vérification, sur les produits tirés des pétroles, des lois de M. Berthelot sur les équilibres pyrogénés.

Telle est notre conclusion générale.

Quant aux résultats, on peut les grouper sous quatre chefs distincts, correspondant, deux à deux, aux deux Parties de ce Mémoire.

I. Dans la première Partie, le Chapitre I établit tout d'abord que les pétroles légers, soumis à la dissociation pyrogénée, deviennent une source abondante de carbures incomplets de différents ordres, moins riches en carbone que le carbure forménique qui leur a donné naissance, mais susceptibles, si l'action de la chaleur se prolonge, de se recombiner entre eux pour donner naissance à des composés de plus en plus complexes.

Les carbures incomplets qui résultent de la dissociation pyrogénée appartiennent surtout aux deux séries $C^{2n}H^{2n}$ et $C^{2n}H^{2n-2}$.

L'éthylène, le propylène, le butylène, l'acétylène ont été reconnus et caractérisés.

Mais ils s'accompagnent presque simultanément des produits ultérieurs de leur polymérisation ou de leur combinaison réciproque : benzine, éthylacétylène ou crotonylène en première ligne. Ce dernier a été obtenu en pro portion relativement considérable.

Enfin, ces résultats de laboratoire, point de départ de ce travail, sont confirmés dans tous leurs détails par ceux que fournit l'examen des produits industriels qui prennent naissance dans des conditions semblables.

II. Viennent ensuite les expériences synthétiques ayant pour but la vérification de ce qui précède, et notamment la formation du tétrabromure de crotonylène par l'éthylène et l'acétylène combinés à volumes égaux, $C^4H^2(C^4H^4)Br^4$.

Ce Chapitre II mentionne aussi la production du butylacétylène $C^4H^2(C^8H^8)$ et de l'amylacétylène $C^4H^2(C^{10}H^{10})$, qui continuent la série.

Quelques observations sur la polymérisation énergique du propylène régénéré de son bromure en présence de l'acide acétique et du zinc terminent l'ensemble des données nouvelles consignées dans la première Partie.

III. Dans la seconde Partie, consacrée à l'étude des produits ultimes de la redistillation industrielle, nous établissons tout d'abord que les phénomènes, beaucoup plus compliqués, reconnaissent néanmoins une origine semblable et sont soumis aux mêmes lois.

1. Une application nouvelle de la méthode générale des dissolvants permet de fractionner les produits d'après un principe tout différent de celui de la distillation et de la cristallisation fractionnée.

On parvient de la sorte à résoudre chacun des produits

industriels en un grand nombre de carbures, dont les plus nombreux et les plus importants ont été extraits déjà des huiles de houille ou dérivés de la benzine. Je citerai parmi eux l'anthracène, le phénanthène, le chrysène, le pyrène, le chrysogène, le benzérythrène, le fluoranthène, le parachrysène, etc.

2. A côté de ces corps déjà décrits, qui tous titrent 95 pour 100 de carbone ou moins encore, la méthode a fourni, et l'analyse a signalé un groupe, qui doit être nombreux, de corps pour lesquels la teneur en carbone s'élève à 96 et même 97 pour 100. C'est à établir l'existence de cette catégorie nouvelle que je me suis attaché de préférence.

L'étude du produit industriel le plus fusible a montré, en outre, que les corps incomplets les plus riches en carbone ne doivent pas être mis en contact avec des dissolvants susceptibles de se combiner avec eux. La benzine et même le pétrole sont dans ce cas, ce qui ne laisse pas de rendre les séparations notablement plus pénibles.

Ces dissolvants, en effet, employés à l'ébullition et d'une manière prolongée, se fixent sur certains des carbures élevés et, par une sorte de rétrogradation d'un nouveau genre, les ramènent à des teneurs en carbone comprises généralement entre 94 et 95 pour 100.

C'est ainsi qu'un produit initial, insoluble dans l'alcool et l'éther, titrant 96 pour 100 de carbone, a été ramené à une masse amorphe, titrant environ 95 pour 100 après dessiccation à 150 degrés et séparable, au moyen de l'acide acétique bouillant, en deux carbures d'aspect cristallin. L'un, soluble dans ce dissolvant, répond à la formule brute $C^{24}H^{8}$. Ce carbure forme un picrate bien défini, cristallisé en lamelles jaunes; il titre 94,7. C'est un isomère de l'acénaphtylène.

Le second, dont il n'a pas été possible, jusqu'à présent, de préparer un picrate défini, contient 95,30 de carbone,

et perd, vers 200-250 degrés, une quantité notable d'un carbure non solidifiable, formé en majeure partie de benzine.

Le carbure lui-même se dissout tranquillement dans l'acide nitrique, sans donner l'odeur de mirbane.

4. Chemin faisant, la présence de quinones, telles que la chrysène-quinone, et des composés voisins a été également reconnue, en même temps que l'oxydabilité de ces différents carbures, notions qui contribuent à donner l'explication du polychroïsme des pétroles.

IV. 1. Les derniers produits de la cristallisation fractionnée nous ont fourni les carbures les plus élevés, titrant 95, 96 et 97 pour 100, ce qui recule les limites de la série actuellement connue. On arrive ainsi graduellement aux charbons proprement dits, tels que le noir de fumée, le charbon de cornue, etc.

2. Parmi ces carbures, l'alcool chloroformé nous a permis d'en isoler un presque blanc, très-fluorescent, défini par sa composition, ses propriétés et la valeur de sa molécule. Ses combinaisons picriques, rapprochées de sa teneur en carbone, conduisent à la formule $C^{60}H^{10}$ ou mieux $C^{48}H^{8} = (C^{12}H^{2})^{n}$, et les carbures qui l'accompagnent répondent évidemment à une formule encore plus élevée.

3. L'existence d'une catégorie nouvelle de carbures d'hydrogène extrêmement riches en carbone, bien que demeurés solubles et de couleur blanche, jaune ou d'un brun pâle, se trouve donc établie.

Leur formule répond à l'une des expressions suivantes :

$(C^{8}H^{2})^{n}$,	qui exige	96,00	pour 100	de carbone.
$(C^{10}H^{2})^{n}$,	»	96,77	»	»
$(C^{12}H^{2})^{n}$,	»	97,29	»	»
$(C^{14}H^{2})^{n}$,	»	97,67	»	»

la valeur de n étant variable, mais en général supérieure à 4.

Ce sont là, comme on voit, des formules brutes.

En l'absence de dérivés bien étudiés et d'expériences synthétiques, il n'est pas possible de songer à des formules de constitution, même d'une manière approchée.

La même raison nous a rendu sobre de désignations nouvelles.

4. Les affinités étranges et en quelque sorte inattendues de ce groupe de corps rendent leur séparation difficile; j'y suis actuellement encore occupé, et, en dehors de la méthode des dissolvants et de celle de l'acide picrique, je la poursuis en ce moment au moyen des quinones nitrées des carbures les plus élevés.

Les résultats déjà obtenus dans ce sens sont de nature à faire supposer qu'on arrivera de la sorte à des caractères spécifiques du même ordre que ceux que l'on tire du réactif anthracénonitré appliqué à la séparation des carbures voisins de l'anthracène.

C'est ce que de nouvelles expériences viendront prochainement, j'espère, éclairer d'une manière plus complète et plus explicite.

DÉRIVÉS DE LA GLYCÉRINE;

PAR M. HANRIOT.

INTRODUCTION.

Les travaux à jamais mémorables de M. Chevreul ont montré que tous les corps gras naturels se dédoublent, sous l'influence des agents qui décomposent les éthers, en acides gras et en glycérine. En ce temps-là, Liebig considérait les corps gras comme des combinaisons d'un acide supposé anhydre avec un oxyde (oxyde de lipyle). M. Berthelot [1] a reproduit artificiellement les corps gras, et a mis en

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLI, p. 216.

évidence que ces composés sont formés d'acides gras et de glycérine, avec élimination d'eau, et appartiennent, par conséquent, à la grande classe des éthers. Ils renferment 3 molécules d'acide gras, 1 molécule de glycérine moins 3 molécules d'eau, la stéarine, par exemple, étant

$$3C^{18}H^{36}O^{2} + C^{3}H^{8}O^{3} - 3H^{2}O = C^{57}H^{110}O^{6}.$$

Mais M. Berthelot est allé plus loin : il a montré que la glycérine peut s'unir non-seulement à 3 molécules d'acide, mais encore à 1 ou 2 molécules, en éliminant un nombre égal de molécules d'eau [1], engendrant ainsi des éthers monacides ou diacides

$$C^{18}H^{36}O^{2} + C^{3}H^{8}O^{3} - H^{2}O = C^{21}H^{42}O^{4},$$
$$2C^{18}H^{36}O^{2} + C^{3}H^{8}O^{3} - 2H^{2}O = C^{39}H^{28}O^{6}.$$

Ces recherches caractérisent donc la glycérine comme alcool triatomique ; cependant l'auteur paraît ne pas avoir envisagé la nature de ces éthers sous son vrai jour, puisqu'il ajoute dans ce même Mémoire (p. 306) :

« Ces faits nous montrent que la glycérine présente vis-à-vis de l'alcool les mêmes relations que l'acide phosphorique vis-à-vis de l'acide azotique. En effet, tandis que l'acide azotique ne forme qu'une seule série de sels neutres, l'acide phosphorique donne naissance à trois séries de sels neutres : les phosphates ordinaires, les pyrophosphates et les métaphosphates. » Cette dernière comparaison n'était pas heureuse, car les éthers de la glycérine correspondent aux trois séries de sels formées par l'acide phosphorique ordinaire, à savoir : les phosphates monométalliques, dimétalliques et trimétalliques.

Se fondant sur les remarquables expériences de M. Berthelot, M. Wurtz a donné, un an plus tard (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLIII, p. 492), une théorie

(1) Dans ses premières recherches, M. Berthelot admet que les éthers diacides sont formés avec élimination de 1 ou de 2 molécules d'eau ; mais il fait remarquer que la quantité d'eau est peut-être la même dans tous les cas, ce qu'il confirme plus tard.

complète des éthers de la glycérine, qu'il considère comme dérivant d'un hydrate

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3,$$

contenant un reste C^3H^5 trivalent.

Le travail de l'illustre savant qui a tant contribué au développement des idées modernes sur la valeur de combinaison des atomes et sur la constitution intime des corps fait époque dans la Science, non-seulement parce qu'il donne une explication satisfaisante de la nature triatomique de l'alcool glycérique, mais surtout parce que nous voyons apparaître pour la première fois l'idée de séparer les atomes de carbone d'un composé organique et rechercher le rôle que chaque atome joue dans la molécule complexe. M. Wurtz dédouble, en effet, le groupe C^3H^5 en deux groupes CH^2 et un groupe CH.

C'est la première idée d'une formule rationnelle, idée féconde qui devait être reprise et développée plus tard par MM. Kekulé et Cooper.

Tous les travaux exécutés depuis cette époque sur la glycérine n'ont fait que confirmer cette idée et nous autorisent à représenter la glycérine par le schéma suivant, qui est adopté aujourd'hui par l'immense majorité des chimistes (¹) :

$$\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH\ OH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}$$

(¹) D'autres formules de la glycérine ont été proposées; en effet, étant donné $C^3H^5, 3OH$, on peut constituer plusieurs schémas qui satisfont à la tétravalence du carbone. Il me suffira de citer la formule de M. Kolbe (*Ann. der Chem. und Pharm.*) :

$$\left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^2OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right\} C,$$

qui rend compte, en effet, de la fonction alcool triatomique de la glycérine, de la formation de l'acide glycérique, mais qui conduit à attribuer

Il me semble inutile de développer tous les arguments que l'on peut apporter en faveur de cette formule; il est facile, en effet, de montrer comment elle s'accorde avec la reproduction artificielle de la glycérine effectuée par M. Wurtz et avec sa synthèse totale réalisée par MM. Friedel et Silva, comment elle explique de la manière la plus naturelle la production des nombreux éthers, la formation de l'acide glycérique et la production des composés isopropyliques et allyliques. Il me suffira de développer les déductions que l'on peut en tirer.

La glycérine, deux fois alcool primaire et une fois alcool secondaire, contient un radical glycéryle trivalent

$$CH^2CH\,CH^2.$$

Ce radical peut s'unir à trois radicaux monovalents, et former des composés éthérés que nous pouvons représenter par les formules générales

$$C^3H^5X^3,$$
$$C^3H^5X^2Y,$$
$$C^3H^5XYZ,$$

X, Y, Z représentant des radicaux monovalents.

1° Les composés de la formule $C^3H^5X^3$, qu'ils soient alcools, éthers haloïdes ou éthers oxygénés, n'existent que sous une modification. On ne connaît, en effet, qu'une glycérine, qu'une trichlorhydrine, qu'une triacétine, etc.

2° Les dérivés de la forme $C^3H^5X^2Y$ forment deux variétés isomériques, suivant que le radical Y est uni à un groupe CH^2 ou à un groupe CH. On connaît, en effet, deux dichlorhydrines (*Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 196):

CH^2Cl	CH^2Cl
$CHOH$	$CHCl$
CH^2Cl	CH^2OH

à l'épichlorhydrine, à l'alcool allylique et à l'acroléine des formules inacceptables. Elle fait apparaître l'alcool allylique comme un alcool secondaire et l'acroléine comme une acétone, ce qui est en opposition avec la formation d'acide acrylique par oxydation de ces composés.

La première est la dichlorhydrine de M. Berthelot et fournit par oxydation l'acétone bichlorée.

La deuxième est le chlorure d'alcool allylique, découvert par MM. Tollens et Henninger, et étudié par MM. Hübner et Müller; elle fournit, par oxydation, un acide dichloropropionique.

3° Les dérivés C^3H^5XYZ existent sous trois modifications isomériques, suivant que c'est l'un ou l'autre de ces trois radicaux qui est uni au groupe CH.

On connaît, par exemple, aujourd'hui, trois chlorobromhydrines

$$C^3H^5, Cl, Br(OH).$$

La première, l'alcool isopropylique chlorobromé

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ CHOH \\ CH^2Br \end{array}$$

produit de l'addition de l'acide chlorhydrique à l'épibromhydrine ou de l'acide bromhydrique à l'épichlorhydrine; elle donne, par oxydation, l'acétone chlorobromée.

Les deux autres sont les alcools propyliques chlorobromés

$$\begin{array}{lcl} CH^2OH & \quad & CH^2OH \\ CHCl & & CHBr \\ CH^2Br & & CH^2Cl \end{array}$$

que l'on obtient par la fixation de l'acide hypochloreux sur le bromure d'allyle ou de l'acide hypobromeux sur le chlorure d'allyle; par oxydation, ils fournissent deux acides chlorobromopropioniques isomériques.

Parmi ces dérivés éthérés nombreux, les deux monochlorhydrines isomériques qui appartiennent à la deuxième catégorie sont encore peu connues, ce qui m'a engagé à en faire une étude complète. J'ai d'abord cherché à les préparer à l'état de pureté parfaite, à démontrer leur iso-

mérie par une comparaison attentive de leurs propriétés; puis je me suis attaché plus spécialement à l'étude de leurs dérivés, et j'ai examiné successivement l'action de l'hydrogène, de l'oxygène, des métaux, des oxydes alcalins et alcalins terreux, de l'ammoniaque, de la triméthylamine et du cyanure de potassium. J'ai également étudié l'action des mêmes réactifs sur l'épichlorhydrine

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ CH \diagdown \\ CH^2 \diagup \end{array} O$$

anhydride de la monochlorhydrine.

Parmi ces réactions, quelques-unes semblent présenter un certain intérêt, notamment l'action du cyanure de potassium, qui m'a conduit à la découverte d'un acide dioxybutyrique, et celle de la baryte, qui m'a permis de préparer en quantité notable et d'étudier le glycide

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ CH \diagdown \\ CH^2 \diagup \end{array} O$$

premier anhydride de la glycérine. Ce corps très-intéressant avait seulement été entrevu par M. Gegerfelt.

I.

DES MONOCHLORHYDRINES.

La glycérine, ainsi que nous venons de le voir, est un alcool triatomique; elle est deux fois alcool primaire et une fois alcool secondaire; elle peut donc donner deux monochlorhydrines isomères: dans l'une, le chlore se substitue dans le groupement alcoolique primaire; dans la deuxième, il se substitue dans le groupement alcoolique secondaire. Ce sont, du reste, les deux seuls isomères possibles.

La monochlorhydrine a été obtenue pour la première

fois en 1853, par M. Berthelot[1], par l'action de l'acide chlorhydrique sur la glycérine.

On dessèche de la glycérine en la maintenant quelque temps à 200 degrés dans une capsule, et on la sature à refus par de l'acide chlorhydrique gazeux. Pour faciliter l'absorption de l'acide chlorhydrique, il est bon de chauffer légèrement la glycérine. La dissolution saturée est chauffée à 100 degrés, dans des matras scellés, pendant trente-six heures. Le liquide est alors saturé par du carbonate de soude, puis agité à plusieurs reprises avec de l'éther; on distille l'éther et on soumet le résidu à la distillation fractionnée, en recueillant ce qui passe vers 227 degrés. Ce liquide est traité par la chaux, de nouveau épuisé par l'éther et distillé. On obtient alors la monochlorhydrine.

Tel est le procédé indiqué par M. Berthelot; mais il présente un inconvénient sérieux : l'éther n'enlève qu'une très-faible proportion de la monochlorhydrine existant dans une solution aqueuse, même si cette solution est saturée de carbonate de potasse; de là la nécessité de répéter un grand nombre de fois les épuisements par l'éther sans arriver cependant à retirer toute la monochlorhydrine formée.

D'autre part, ainsi que je l'indiquerai plus loin, la monochlorhydrine ne peut être distillée dans l'air sans décomposition, surtout lorsqu'elle n'est pas absolument pure. Ces deux causes faisaient perdre une très-grande quantité du produit; j'ai donc cherché, tout en utilisant la même réaction pour donner naissance à la monochlorhydrine, à modifier les procédés qui permettent de l'isoler. Voici le mode opératoire auquel je me suis arrêté.

Préparation de la monochlorhydrine. — Je sature, comme l'avait indiqué M. Berthelot, la glycérine d'acide chlorhydrique sec, mais je ne dessèche pas la glycérine.

---

(1) BERTHELOT, *Ann. de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXI, p. 296.

En effet, si la présence d'une petite quantité d'eau peut abaisser la limite de l'éthérification, elle permet aussi de dissoudre une quantité beaucoup plus grande d'acide chlorhydrique, ce qui compense, et au delà, l'inconvénient que je viens de signaler. La glycérine ainsi saturée est introduite dans des matras que l'on scelle et que l'on chauffe cent heures au bain-marie.

A l'ouverture, les matras ne présentent pas de pression; le liquide n'a pas changé de couleur, il est seulement devenu plus fluide; il est très-acide. Il se compose, par ordre de volatilité, d'acide chlorhydrique, d'une petite quantité d'eau et de dichlorhydrine, de monochlorhydrine et de glycérine inattaquée.

Pour séparer ces divers composés, j'ai recours à la distillation fractionnée dans le vide, ce qui permet de ne pas élever la température au delà de 150 degrés. C'est une condition fort importante. On sait, en effet, d'après les recherches de Lourenzo [1], que la glycérine et ses composés se polymérisent avec la plus grande facilité à une température élevée, et, spécialement, que la monochlorhydrine se combine avec la glycérine pour donner des composés polyglycériques.

Malgré cette précaution, la majeure partie du produit se prenait en masse sirupeuse au moment de la distillation, et ce résidu était formé de composés polyglycériques. J'ai pensé que cette perte pouvait provenir de la présence d'un excès d'acide chlorhydrique qui favorise la polymérisation, et, pour le vérifier, j'ai fait un mélange de 25 grammes de glycérine et de 25 grammes de monochlorhydrine pures. Ce mélange a été séparé en deux parties égales; l'une d'elles a été saturée d'acide chlorhydrique sec, et toutes deux ont été distillées. La quantité du liquide ne distillant plus dans le vide, à 200 degrés, a été de 3 grammes

(1) LOURENZO, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXVII, p. 379.

dans le liquide neutre, de 7 grammes dans le liquide acide. L'influence polymérisante de l'acide chlorhydrique est donc suffisamment démontrée.

Il importait donc de ne pas élever la température en présence de l'excès d'acide chlorhydrique. Aussi le liquide sortant des matras a-t-il été maintenu au bain-marie dans le vide aussi longtemps qu'il distille quelque chose. Le liquide devient alors parfaitement neutre, et on peut le fractionner, en conduisant l'opération le plus rapidement possible.

Il était probable que la monochlorhydrine ainsi préparée devait renfermer les deux isomères; il était également probable qu'il ne devait y avoir qu'une faible différence entre les points d'ébullition de ces deux corps; j'ai donc été conduit à employer les appareils à fractionnement de MM. Henninger et Lebel, en ayant soin de faire faire les boules un peu plus épaisses. Ces appareils fonctionnent aussi bien dans le vide qu'à la pression ordinaire. La seule précaution à prendre est d'avoir un réservoir de vide suffisant pour ne pas craindre de petites oscillations dans la pression.

Le fractionnement dans le vide présente encore une autre difficulté; si, comme nous le verrons plus loin, la monochlorhydrine pure peut être distillée sans décomposition, il n'en est plus de même de la monochlorhydrine renfermant encore une petite quantité de glycérine. Or, le changement de récipient pendant la distillation dans le vide nécessite une interruption dans l'opération, et, pendant tout ce temps, le produit s'altère.

J'ai employé une disposition qui permet de changer de récipient sans être forcé d'interrompre la distillation, ce qui en abrége considérablement la durée. Comme je crois que cet appareil peut rendre des services toutes les fois que l'on a de semblables séparations à effectuer, je vais le décrire ici.

Le vide était fait par une trompe à eau double (modèle

du laboratoire de M. Wurtz); ces deux trompes peuvent à volonté fonctionner séparément ou être mises en communication.

La substance à distiller est placée dans un ballon muni d'un bouchon à deux trous. Par l'un de ces trous passe un tube capillaire qui plonge dans le liquide et laisse rentrer quelques bulles d'air destinées à éviter les soubresauts; l'autre supporte le tube à boules dont j'ai parlé plus haut. Celui que j'employais était muni de six plateaux.

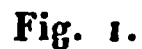
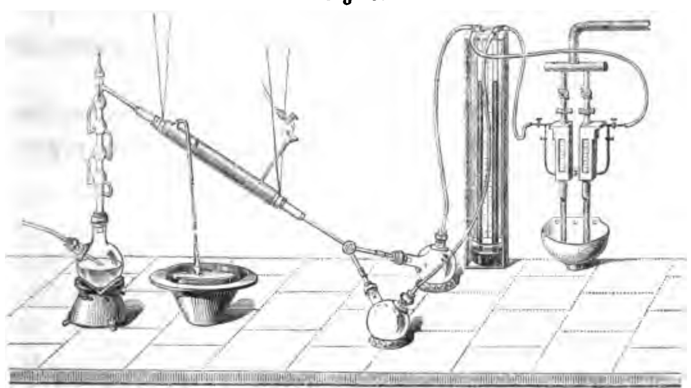


Fig. 1.



A la suite de ce tube vient un réfrigérant descendant, dont le tube porte à sa partie inférieure un robinet en verre à trois voies. Les trois branches de ce robinet forment entre elles des angles de 120 degrés, et la clef est percée seulement de deux ouvertures distantes de 120 degrés également. On voit donc que le réfrigérant peut être mis en communication avec l'une ou l'autre des branches du robinet.

Chacune de ces branches est terminée par un récipient qui est en communication avec l'une des trompes.

Il est maintenant facile de comprendre le jeu de l'appareil : chacun des récipients étant indépendant de l'autre, on peut y laisser rentrer de l'air, le changer et y faire de nouveau le vide pendant que la distillation s'effectue dans

l'autre ; si l'on veut alors changer de récipient, il suffit de tourner la clef du robinet à trois voies et de remplacer le deuxième récipient comme on avait fait pour le premier.

En fractionnant avec cet appareil le liquide neutre dont j'ai parlé plus haut, j'en ai extrait deux portions bouillant, l'une à 139 degrés, l'autre à 146 degrés, sous une pression comprise entre $1^c,8$ et 2 centimètres de mercure. Chacun de ces corps est sensiblement homogène et ne peut être séparé par de nouveaux fractionnements. Ils existent, du reste, dans le liquide primitif, en quantités très-inégales; ainsi, une opération qui m'a donné 800 grammes du premier produit ne m'a donné à peine que 50 grammes du second.

Ces deux corps ont été soumis à l'analyse élémentaire; ils présentent tous les deux la même composition, répondant à la formule $C^3H^7O^2Cl$.

Corps bouillant à 139 degrés.

		Théorie.
C................	32,75	32,58
H................	6,35	6,33
Cl................	32,10	32,12
Par différence :		
O................	28,72	28,97

Corps bouillant à 146 degrés.

		Théorie.
C................	32,71	32,58
H................	6,55	6,33
Cl................	32,13	32,12
Par différence :		
O................	28,14	28,97

Ces deux composés isomères sont donc les deux éthers monochlorhydriques de la glycérine; nous appellerons α-

monochlorhydrine celui qui bout à 139 degrés et qui constitue la majeure partie du produit et β-*monochlorhydrine* celui qui bout à 146 degrés.

α-Monochlorhydrine. — La α-monochlorhydrine est un liquide incolore, inodore, d'une saveur sucrée. Sa densité, prise à zéro, est de 1,338. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool; elle est soluble dans l'éther lorsqu'elle ne contient ni eau ni glycérine; une petite quantité de l'une ou l'autre de ces deux substances suffit pour lui faire former deux couches avec l'éther.

La α-monochlorhydrine présente les tensions de vapeur suivantes :

Tension en centimètres.	Température.
1,8	139°
10,00	159
76,00	213

Lorsque la α-monochlorhydrine est *parfaitement* pure, on peut la distiller dans l'air sans que le résidu noircisse. Une trace de glycérine donne immédiatement un résidu noir; c'est, du reste, le meilleur moyen de constater sa pureté. Mais, lorsqu'on la distille à la pression ordinaire, le liquide distillé est toujours jaunâtre et légèrement acide.

β-Monochlorhydrine. — La β-monochlorhydrine présente à peu près les mêmes propriétés physiques que l'α-monochlorhydrine. Je ne répéterai donc pas ce que j'ai dit à propos de l'autre. Sa densité est 1,328. Son point d'ébullition est 146 degrés sous $1^c,8$ de mercure. Les véritables différences entre ces deux corps sont tirées des propriétés chimiques et ressortiront de la suite de ce travail.

Nous avons déjà vu plus haut que la théorie prévoit à la glycérine deux éthers monochlorhydriques, qui peuvent être considérés comme des propylglycols chlorés; on voit

facilement par les formules suivantes les relations qui existent entre ces divers corps :

Propylglycol normal (Géromont).	Propylglycol ordinaire (Wurtz).
CH^2OH	CH^2OH
CH^2	$CHOH$
CH^2OH	CH^3

β-monochlorhydrine.	α-monochlorhydrine.
CH^2OH	CH^2OH
$CHCl$	$CHOH$
CH^2OH	CH^2Cl

Or, rien dans les propriétés que nous avons étudiées jusqu'ici ne permet d'assigner aux corps obtenus l'une ou l'autre des deux formules. Il est vrai que Lourenzo (¹), en traitant la monochlorhydrine par l'hydrogène naissant, avait obtenu un propylglycol bouillant à 188 degrés, c'est-à-dire le propylglycol de M. Wurtz; mais nous avons vu que la monochlorhydrine employée par Lourenzo était un mélange; on ne peut donc rien conclure de ses expériences. Cependant, vu l'inégalité des composants, il était probable que l'α-monochlorhydrine dérive du propylglycol de M. Wurtz et présente le groupe CH^2Cl.

J'ai essayé d'hydrogéner séparément les deux monochlorhydrines pures que j'avais isolées; mais, pour des causes que j'indiquerai plus loin, l'hydrogénation de la monochlorhydrine donne de très-mauvais rendements. Je n'ai donc pas voulu risquer la petite quantité de β-monochlorhydrine dont je disposais à une opération dont le résultat était incertain.

J'ai donc cherché à reproduire synthétiquement les deux monochlorhydrines par des réactions qui ne puissent laisser de doute sur leur constitution, pour comparer

(¹) LOURENZO, *Répertoire de Chimie pure;* 1861, p. 337.

les corps ainsi obtenus aux deux produits séparés par fractionnement.

Reproduction de l'α-monochlorhydrine. — M. Reboul [1] a montré, en 1859, que l'on obtient la monochlorhydrine en chauffant de l'eau et de l'épichlorhydrine. Or, la formule de l'épichlorhydrine étant

$$CH^2Cl - \underbrace{CH - CH^2}_{O},$$

on voit que le corps qui en dérive par simple hydratation ne peut être que $CH^2Cl - CH^2OH - CHOH$.

L'épichlorhydrine étant peu soluble dans l'eau, la réaction est très-lente. On peut enfermer le mélange dans des matras et chauffer vers 120 degrés. A cette température, l'épichlorhydrine se dissout très-facilement dans l'eau, et la réaction est complète en quelques heures. Si l'on agit sur de grandes quantités d'épichlorhydrine, on a avantage à opérer dans un appareil à reflux, en ajoutant à l'épichlorhydrine environ $\frac{1}{10}$ de monochlorhydrine provenant d'une opération précédente. L'eau se dissout alors en très-grande quantité dans ce mélange, et la réaction est achevée au bout d'un jour d'ébullition.

Lorsque l'opération est terminée, ce que l'on reconnaît à ce que la liqueur ne précipite pas une grande quantité d'eau, on distille dans le vide; on sépare ainsi l'excès d'eau et une petite quantité de glycérine formée par la saponification de la monochlorhydrine.

Ce procédé fournit très-rapidement la monochlorhydrine dans un très-grand état de pureté. Ce corps est identique avec l'α-monochlorhydrine; l'α-monochlorhydrine a donc pour formule, ainsi que le faisait prévoir l'hydrogénation,

$$CH^2OH, CHOH, CH^2Cl.$$

---

(1) REBOUL, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LX, p. 5.

Reproduction de la β-monochlorhydrine. — M. Henry [1] a obtenu une monochlorhydrine par l'action de l'acide hypochloreux sur l'alcool allylique. Or, ce dernier étant $CH^2OH - CH = CH^2$, on conçoit que la fixation de l'acide hypochloreux peut donner naissance aux deux composés $CH^2OH - CHOH - CH^2Cl$ et $CH^2OH - CHCl - CH^2OH$. Cependant, en se rappelant l'action de l'acide hypochloreux sur le chlorure d'allyle, on peut présumer que la monochlorhydrine obtenue sera différente de celle que donne l'épichlorhydrine.

En effet, l'acide hypochloreux s'unit, ainsi que l'a montré M. Henry [2], au chlorure d'allyle pour donner la dichlorhydrine dissymétrique bouillant à 177 degrés; il était donc probable que l'action de l'acide hypochloreux sur le chlorure allylique se passerait de la même façon et donnerait la β-monochlorhydrine :

$$\left.\begin{matrix} CH^2Cl \\ CH \\ CH^2 \end{matrix}\right\} + ClOH = \left\{\begin{matrix} CH^2Cl \\ CHCl \\ CHOH \end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix} CH^2OH \\ CH \\ CH^2 \end{matrix}\right\} + ClOH = \left\{\begin{matrix} CH^2OH \\ CHCl \\ CH^2OH. \end{matrix}\right.$$

Je crois utile de donner ici les détails de cette opération qui n'ont été publiés dans aucun Recueil français.

On prépare l'acide hypochloreux, ainsi que l'a indiqué Carius, en introduisant dans des flacons de 1 litre pleins de chlore environ 100 grammes d'eau et 15 grammes d'oxyde de mercure précipité et séché à 300 degrés. On agite alors les flacons, puis au bout de quelques instants, on laisse rentrer l'air; on agite de nouveau; au bout de dix à quinze minutes, suivant le temps, la décoloration est complète; on réunit alors dans un même flacon toutes les solutions d'acide hypochloreux; on décante, puis on filtre le liquide.

On ajoute alors 5 grammes d'alcool allylique par

(1) Henry, *Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 287.
(2) Henry, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CLV, p. 322.

flacon de chlore. Le mélange s'échauffe; on laisse reposer douze heures. Quand l'odeur de l'acide hypochloreux a disparu, on évapore la liqueur, d'abord à feu nu, puis à siccité au bain-marie. On obtient ainsi un magma formé de chlorure de mercure, d'oxychlorure de mercure et de monochlorhydrine, que l'on épuise par l'alcool éthéré. On ne peut employer l'éther pur que si le magma a été desséché avec soin; j'ai, en effet, fait remarquer plus haut que la monochlorhydrine ne se dissout facilement dans l'éther que lorsqu'il n'y a pas d'eau en présence.

L'alcool éthéré dissout une quantité notable de sels de mercure; on distille cet alcool au bain-marie et l'on reprend par une quantité plus petite d'alcool éthéré, qui laisse la majeure partie des sels de mercure, en dissolvant la monochlorhydrine. On peut, si l'on veut, achever la précipitation du mercure par l'hydrogène sulfuré, mais la quantité qui existe en dissolution est assez faible pour permettre de commencer immédiatement le fractionnement.

On sépare ainsi d'abord l'alcool et l'éther, puis un liquide incolore, bouillant à 145-146 degrés sous une pression de 2 centimètres de mercure, et qui présente toutes les propriétés physiques de la β-monochlorhydrine.

Mais, ainsi que je l'ai établi plus haut, la constitution de ce composé, bien que présentant de fortes probabilités en faveur de la formule

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2OH \end{array}$$

n'a pas été établie directement; nous ne pouvons donc en déduire la constitution de la β-monochlorhydrine.

J'ai donc cherché à reproduire la monochlorhydrine symétrique par une réaction qui lui attribue une constitution indiscutable; or, les seuls composés glycériques dont la constitution soit bien connue sont les dichlorhydrines,

d'où l'on pouvait espérer former les diméthylines correspondantes. L'action du perchlorure de phosphore sur la diméthyline symétrique devait donner naissance à la chlorodiméthyline symétrique, d'où l'on aurait pu régénérer la monochlorhydrine par l'action de l'acide iodhydrique suivant la réaction indiquée par M. Silva pour les oxydes mixtes contenant un groupe méthylique

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\rangle O + IH = CH^3I + C^2H^5OH,$$

$$\begin{matrix}CH^2OCH^3\\CHCl\\CH^2OCH^3\end{matrix} + 2IH = 2CH^3I + \begin{matrix}CH^2OH\\CHCl\\CH^2OH.\end{matrix}$$

Or, la préparation de la diméthyline symétrique consistait à traiter la dichlorhydrine symétrique, obtenue par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'épichlorhydrine, par le méthylate de sodium. Mais cette réaction présente une particularité qui mérite d'être notée. L'action des méthylate, éthylate, amylate de sodium, au lieu de donner les méthyline, éthyline, amyline correspondantes, régénère simplement l'épichlorhydrine, ces composés agissant comme de la soude en enlevant de l'acide chlorhydrique à la dichlorhydrine et en formant du chlorure de sodium et de l'alcool.

On voit donc que, s'il ne m'a pas été possible de reproduire la β-monochlorhydrine avec une constitution indiscutable, cependant on doit admettre que l'α-monochlorhydrine est celle qui se forme par l'action de l'eau sur l'épichlorhydrine, et, par exclusion, que la β-monochlorhydrine se forme par l'action de l'acide hypochloreux sur l'alcool allylique.

II.

HYDROGÉNATION DES MONOCHLORHYDRINES.

De nombreux liens rattachent la glycérine à la série propylique. La plupart des agents réducteurs transforment

la glycérine ou ses dérivés en alcool isopropylique. Tels sont l'action de l'acide iodhydrique sur la glycérine (1) et l'action du sodium sur la dichlorhydrine (2). Le passage inverse a été réalisé par M. Friedel dans sa belle synthèse totale de la glycérine en partant de l'alcool isopropylique.

La glycérine est également le point de départ de toutes les combinaisons allyliques, et ces composés reproduisent facilement la glycérine qui leur a donné naissance.

Lourenzo (3) a établi une relation directe entre la glycérine et les composés propyléniques, en transformant la monochlorhydrine de la glycérine en propylglycol.

Or, la théorie prévoit l'existence de deux isomères pour le glycol propylénique : l'un, deux fois alcool primaire, est le propylglycol normal découvert par M. Géromont ; l'autre, découvert par M. Wurtz, est à la fois alcool primaire et alcool secondaire. Ces glycols ne diffèrent des monochlorhydrines glycériques que par substitution de 1 atome d'hydrogène à la place de 1 atome de chlore :

α monochlorhydrine.	β monochlorhydrine.
CH^2Cl	CH^2OH
$CHOH$	$CHCl$
CH^2OH	CH^2OH.

Propylglycol de M. Wurtz, bouillant à 188°.	Propylglycol normal, bouillant à 216°.
CH^3	CH^2OH
$CHOH$	CH^2
CH^2OH	CH^2OH.

Lourenzo, ainsi que je l'ai dit plus haut, a transformé

(1) BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLIII, p. 480. — ERLENMEYER, *Bulletin de la Soc. chim.*, t. VII, p. 173.
(2) BUFF, *Zeitschrift für Chemie*, t. IV, p. 124.
(3) LOURENZO, *Répertoire de Chimie pure*, 1861, p. 337.

la monochlorhydrine en propylglycol par l'action de l'hydrogène naissant. Le produit employé par Lourenzo était, il est vrai, un mélange des deux monochlorhydrines isomères; mais, à cause de la faible quantité de β-monochlorhydrine qui s'y trouve, le propylglycol normal qui aurait pu se former lui avait échappé, et Lourenzo n'avait signalé la présence dans les produits de l'hydrogénation que du propylglycol bouillant à 188-189 degrés.

J'ai essayé de répéter l'expérience de Lourenzo sur la β-monochlorhydrine pure, ce qui aurait donné un moyen pratique de se procurer le propylglycol normal.

20 grammes de β-monochlorhydrine pure furent dissous dans 150 grammes d'eau et traités par l'amalgame de sodium à 5 pour 100, en ayant soin de neutraliser la liqueur par de l'acide chlorhydrique. L'hydrogénation terminée, le liquide fut distillé au bain d'huile, et la liqueur distillée fut concentrée dans des cloches contenant de la chaux vive. On sait, en effet, que le propylglycol possède à 100 degrés une tension de vapeur qui ne permet pas de le séparer de l'eau par fractionnement sans en perdre une forte proportion. Le liquide distillé ne contenait pas de propylglycol.

Je répétai alors l'expérience de Lourenzo avec 100 grammes de monochlorhydrine, en ayant soin de me conformer aux conditions précises qu'il avait indiquées dans son Mémoire. Le rendement en propylglycol fut très-mauvais, la majeure partie de la monochlorhydrine ayant été transformée en composés polyglycériques.

Ce mauvais rendement tient à deux choses : 1° les composés chlorés de la glycérine se réduisent très-mal ; 2° une molécule de monochlorhydrine, étant encore deux fois alcool, tend à s'unir à une autre molécule de monochlorhydrine avec élimination d'acide chlorhydrique, et cette tendance est favorisée par l'alcalinité du milieu dans lequel se fait la réaction.

Telles étaient les deux principales causes de perte à

éviter. Je songeai d'abord à éthérifier un ou deux des groupements alcooliques de la monochlorhydrine et à diminuer ainsi les chances de condensation ; j'employai successivement l'acétochlorhydrine et la diacétochlorhydrine, que j'obtenais par l'action de l'acide acétique ou de l'anhydride acétique sur l'épichlorhydrine. L'acide acétique pouvait, il est vrai, donner naissance à deux acétochlorhydrines isomères

$$\begin{array}{ll} CH^2Cl & CH^2Cl \\ CHOH & CHOC^2H^3O \\ CH^2OC^2H^3O & CH^2OH \end{array}$$

mais qui donneraient toutes deux par hydrogénation, puis saponification, le même propylglycol

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CHOH \\ CH^2OH \end{array}$$

Mais, outre que les rendements n'étaient pas suffisants pour permettre d'utiliser la réaction, la préparation de l'épichlorhydrine est assez pénible pour que l'on ait intérêt à passer par le propylène.

Emploi de l'acétobromhydrine. — Voyant que les composés chlorés se réduisaient mal et donnaient lieu à de mauvais rendements, j'ai essayé de les remplacer par l'acétobromhydrine. Or, ce corps peut être obtenu directement en partant de la glycérine, et en rendement presque théorique. On l'obtient par l'action du bromure d'acétyle C^2H^3OBr sur la glycérine. Or, cette réaction peut donner naissance à trois corps différents :

$$\begin{array}{lll} CH^2Br & CH^2Br & CH^2OH \\ CHOC^2H^3O & CHOH & CHBr \\ CH^2OH & CHOC^2H^3O & CHOC^2H^3O \end{array}$$

qui donnent naissance à trois acétates de propylglycol différents

CH^3	CH^3	CH^2OH
$CHOC^2H^3O$	$CHOH$	CH^3
CH^2OH	$CHOC^2H^3O$	$CHOC^2H^3O$

Les deux premiers donnent, par saponification, le même propylglycol

CH^3	CH^2OH.
$CHOH$	CH^3
CH^2OH	CH^2OH

J'avais donc intérêt à ne fractionner ni l'acétobromhydrine ni l'acétate de propylglycol, qui contiennent chacun trois corps différents, mais seulement les propylglycols, d'où je n'avais que deux corps à séparer. Cependant, le produit brut de l'action du bromure d'acétyle sur la glycérine contient des impuretés qui, par l'action de l'hydrogène naissant, donnent une matière verte dont il est ensuite très-difficile de débarrasser le propylglycol. On a donc avantage, pour écarter les produits supérieurs, à distiller l'acétobromhydrine en recueillant ce qui passe entre 170 et 180 degrés sous une pression de 10 centimètres de mercure.

L'acétobromhydrine ainsi obtenue est un liquide lourd, peu soluble dans l'eau; la solution devient acide au bout de quelques jours, et il se dissout alors des quantités notables d'acétobromhydrine; en effet, elle est assez soluble dans l'eau acidulée. L'alcool et l'éther la dissolvent facilement.

J'ai employé successivement plusieurs moyens d'hydrogénation.

L'amalgame de sodium donne de mauvais résultats, et de plus, pour préparer seulement 100 grammes de propylglycol, il faudrait employer 2 kilogrammes de mercure, en supposant l'amalgame à 5 pour 100 et le rendement en propylglycol théorique, ce qui est bien loin d'être exact.

Le zinc ordinaire et l'acide chlorhydrique laissent l'hydrogénation très-incomplète. Au contraire, le zinc cuivré préparé suivant la méthode de M. Gladstone donne de très-bons résultats et réagit même en liqueur neutre, mais alors la réaction est bientôt limitée par la production de l'oxyde de zinc insoluble ; il faut donc maintenir toujours la liqueur un peu acide, sans en ajouter suffisamment pour que l'hydrogène se dégage en grosses bulles, car, dans ce cas, il ne saurait être absorbé.

La principale difficulté consistait à isoler le propylglycol formé. D'une part, on ne pouvait distiller le produit brut en présence du chlorure de zinc, qui aurait décomposé le propylglycol formé ; d'autre part, on ne pouvait extraire par l'éther le propylglycol de sa solution aqueuse, car il est très-soluble dans l'eau et peu soluble dans l'éther.

J'ai alors songé à précipiter le zinc de sa solution, par exemple à l'état de carbonate, mais cette précipitation force à étendre beaucoup les liqueurs ; on ne peut donc en séparer le propylglycol par fractionnement, car il passe partiellement avec la vapeur d'eau. Mais, en saturant la liqueur de carbonate de potasse et en agitant avec de l'alcool, on obtient deux couches, et la majeure partie du propylglycol se trouve dans la couche alcoolique.

Voici, en résumé, le procédé que j'ai adopté pour la préparation du propylglycol ; la durée totale de la préparation ne dépasse pas une semaine.

Préparation du bromure d'acétyle. — On fait tomber par petites portions 2 kilogrammes de brome dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et contenant 750 grammes d'acide acétique cristallisable et 50 grammes de phosphore rouge. Le tube qui amène le brome doit plonger dans l'intérieur du liquide, pour éviter la formation des cristaux d'acide bromacétique qui obstruent le tube. On doit avoir soin d'agiter souvent le ballon pour que la réaction s'accomplisse peu à peu. Lorsque tout le

brome est introduit, on fait bouillir environ une heure, puis on retourne le réfrigérant et l'on distille au bain-marie; on recueille ainsi environ 1500 grammes de bromure d'acétyle.

On aurait encore pu préparer le bromure d'acétyle par l'action du bromure de phosphore sur l'acide acétique cristallisable; le rendement eût même été peut-être un peu plus avantageux; mais, outre que l'on a ainsi une opération de plus à faire, il faut distiller le produit avec grand soin, car il entraîne toujours une quantité notable de bromure de phosphore qui donne naissance à de la dibromhydrine et à de l'épibromhydrine.

Les 1500 grammes de bromure d'acétyle que l'on a obtenus dans l'opération précédente sont versés par un entonnoir à robinet sur 1200 grammes de glycérine bien sèche. La réaction peut être menée très-rapidement; il suffit d'agiter fréquemment pour empêcher la formation de deux couches distinctes.

Le produit est alors distillé dans le vide, et l'on obtient ainsi $2^{kg},200$ d'acétobromhydrine distillant entre 170 et 180 degrés sous une pression de 10 centimètres de mercure.

On prépare alors du zinc cuivré suivant la méthode de M. Gladstone, en prenant des feuilles de zinc très-minces et en les recouvrant d'une solution à 2 pour 100 de sulfate de cuivre. Lorsque la solution est décolorée, on la décante et on la remplace par une quantité égale de la solution première. Quand cette deuxième portion est également décolorée, on décante, on lave une ou deux fois le zinc par décantation. Le zinc est alors recouvert d'une couche veloutée de cuivre qui est très-adhérente.

Préparation du propylglycol. — On dissout les 2 kilogrammes d'acétobromhydrine que l'on a obtenus dans l'opération précédente dans 3 litres d'alcool ordinaire; on verse cette solution sur le zinc cuivré, et l'on place le vase qui contient le tout dans une terrine d'eau froide, pour empêcher le

liquide de trop s'échauffer. La liqueur se remplit rapidement de flocons d'oxyde de zinc, ce qui prouve que la réaction se passe également en liqueur neutre; mais elle y est rapidement limitée, parce que le zinc se recouvre d'une couche d'oxyde. Il faut donc avoir soin d'aciduler suffisamment la liqueur, pour éviter la production des flocons blancs.

Quand l'hydrogénation est terminée, ce que l'on reconnaît à ce que l'hydrogène se dégage abondamment, on décante la liqueur, on lave le zinc avec un peu d'alcool, on réunit les liqueurs de lavage au liquide décanté, et l'on précipite à chaud le zinc par une solution concentrée de carbonate de soude. Il faut avoir soin d'opérer cette précipitation sur des liqueurs bouillantes, parce que, dans ces conditions, le carbonate de zinc se précipite à l'état anhydre et très-compacte, tandis que, à froid, le zinc se précipite à l'état d'hydrocarbonate, sous forme d'une gelée dont on ne peut plus extraire facilement le propylglycol.

Le liquide qui surnage le précipité est décanté; ce précipité est lavé à l'alcool, et ces liqueurs, réunies au liquide décanté, sont additionnées d'un excès de carbonate de potasse pulvérisé qui sépare le liquide en deux couches : l'inférieure, aqueuse; la supérieure, alcoolique, contient presque tout le propylglycol. On la traite à plusieurs reprises par le carbonate de potasse pulvérisé, jusqu'à ce qu'elle ne lui abandonne plus rien, de façon à éliminer toute l'eau qu'elle pourrait renfermer. Le propylglycol se sépare très-facilement de l'alcool tant qu'il n'y a pas d'eau; mais, s'il y a une quantité même petite de ce liquide, il passe entre 90 et 110 degrés un mélange d'alcool, d'eau et de propylglycol qu'il est très-difficile de séparer par fractionnement.

La solution alcoolique est alors distillée au bain-marie pour chasser l'alcool, puis à feu nu pour distiller le propylglycol; je crois qu'il est préférable de faire cette distilla-

tion dans le vide en recueillant jusqu'à 150 degrés. En effet, la solution alcoolique renferme des composés glycériques qui ont échappé à l'hydrogénation et qui, en se décomposant à 200 degrés, donnent des impuretés dont il est difficile de purifier le produit final.

Le propylglycol renfermé dans les liqueurs distillées y est contenu à deux états, à l'état d'acétate et à l'état de propylglycol, qui provient de la saponification d'une partie de l'acétate par le carbonate de potasse ; du reste, ces deux corps ont des points d'ébullition voisins. On achève la saponification de l'acétate de propylglycol en le faisant bouillir environ deux heures au réfrigérant à reflux avec une solution alcoolique de potasse.

L'alcool est chassé au bain-marie, et le propylglycol est distillé à feu nu ; on l'obtient ainsi à peu près pur. Il suffit de le rectifier une fois ou deux pour l'avoir dans un état de pureté absolue.

La quantité obtenue avec 2 kilogrammes de brome est environ de 130 grammes.

La dernière distillation du propylglycol en présence d'un excès de potasse donne lieu à une perte assez notable ; je crois qu'il serait préférable de séparer la potasse de sa solution alcoolique par un courant d'acide carbonique et de finir comme je l'ai dit plus haut.

Quelquefois, le propylglycol est souillé d'une matière verte très-difficile à éliminer, et qui provient de produits supérieurs qu'on a laissés dans l'acétobromhydrine. Il faut alors prolonger l'action de la potasse alcoolique, mais on diminue ainsi notablement le rendement.

Nous avons dit, au commencement, que la théorie permettait d'admettre dans cette même opération la présence des deux propylglycols ; je n'ai pu isoler dans ces produits que le propylglycol bouillant à 188 degrés : c'est donc le propylglycol découvert par M. Wurtz.

Il est cependant possible que le propylglycol normal se

forme également, mais en petite quantité, ce qui ne m'a pas permis de l'isoler.

III.

OXYDATION DES MONOCHLORHYDRINES.

L'oxydation des monochlorhydrines devait fournir un moyen facile de les différencier. En effet, la monochlorhydrine α, étant à la fois alcool primaire et secondaire, doit fournir un acide

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2Cl \\ CO \\ CO^2H \end{array}}$$

Acide chloropyruvique,

et la β-monochlorhydrine, étant alcool biprimaire, doit fournir l'acide

$$\begin{array}{l} CO^2H \\ CHCl \\ CO^2H \end{array}$$

ou acide chloromalonique.

Une oxydation plus ménagée fournit les deux acides chlorolactiques isomères

$$\begin{array}{ll} CH^2Cl & CH^2OH \\ CHOH & CHCl \\ CO^2H & CO^2H. \end{array}$$

L'un des acides chlorolactiques a déjà été obtenu en 1871 par M. Glinsky par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde chlorée. De même que l'aldéhyde, par l'action simultanée de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique donne de l'acide lactique, de même l'aldéhyde monochlorée se combine à l'acide cyanhydrique pour donner

(1) Glinsky, *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 513.

un cyanure qui se saponifie en donnant l'acide chlorolactique.

Or, l'aldéhyde monochlorée étant

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ CHO \end{array}$$

l'acide dérivé sera

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ CHOH \\ CO^2H \end{array}$$

c'est donc l'acide α-monochlorolactique qui prend naissance dans cette réaction.

L'oxydant auquel j'ai donné la préférence est le permanganate de potasse en solution alcaline, ou quelquefois le manganate vert de potassium.

Voici le mode opératoire :

100 grammes de permanganate de potasse sont dissous à froid dans 2 ou 3 litres d'eau et sont versés en une seule fois dans 50 grammes de monochlorhydrine étendue de quatre fois son poids d'eau.

La liqueur s'échauffe beaucoup, et le lendemain elle est remplie de flocons de peroxyde de manganèse. On la filtre, on neutralise aussi exactement que possible avec de l'acide sulfurique et l'on évapore.

On épuise alors la masse évaporée par de l'éther, qui dissout la monochlorhydrine qui aurait pu échapper à la réaction.

On ajoute ensuite un excès d'acide sulfurique étendu, de façon à mettre en liberté les acides contenus à l'état de sels dans la masse solide, puis on épuise de nouveau par l'éther.

L'éther abandonne par distillation un liquide incolore, sirupeux, d'une odeur aromatique fortement acide, qui est probablement due à une petite quantité d'acide monochlor-

acétique qui se forme dans cette réaction. Pour purifier cet acide, on le transforme en sel de chaux.

La solution est saturée par la chaux, débarrassée de l'excès de chaux par l'acide carbonique, portée à l'ébullition, filtrée et évaporée au bain-marie.

Elle se prend par le refroidissement en une masse compacte; si on veut l'avoir cristallisée, il faut la redissoudre dans une petite quantité d'eau froide et l'évaporer dans le vide. Le sel de plomb est en petits cristaux brillants, très-peu solubles dans l'eau froide.

M. Henry, en oxydant la β-monochlorhydrine par l'acide nitrique de la même façon que l'on oxyde la glycérine pour obtenir l'acide glycérique, a obtenu le deuxième acide chlorolactique; mais l'oxydation plus énergique lui a fourni, non de l'acide chloromalonique, mais de l'acide oxalique et de l'acide chlorhydrique.

M. Henry a de même étudié l'action de l'acide nitrique sur l'épichlorhydrine; il obtient d'abord un éther nitrique

$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ CHO\,AzO^2 \\ CH^2OH \end{matrix}$$

Cet éther se dédouble spontanément, en donnant l'acide chlorolactique.

Cet acide présente de grandes relations avec deux corps que l'on trouve dans la nature: l'un, la sérine, est l'acide amidolactique que l'on obtiendrait par l'action de l'ammoniaque sur l'acide chlorolactique; l'autre, la cystine, que l'on rencontre dans les calculs vésicaux, serait le mercaptan de la sérine; mais, M. Henry ayant annoncé qu'il comptait s'occuper de la reproduction du premier de ces corps, je n'ai pas poussé plus loin cette étude.

---

(1) HENRY, *Assoc. franç. pour l'avancement des Sciences*. Paris, 1878.

IV.

ACTION DES MÉTAUX SUR LA α-MONOCHLORHYDRINE ET L'ÉPICHLORHYDRINE.

L'action des métaux sur la monochlorhydrine est des plus intéressantes à étudier. On peut espérer enlever le chlore et souder ensemble les deux résidus de la monochlorhydrine. Le corps formé serait un alcool tétratomique, homologue de l'érythrite. Tel était le premier résultat qu'avait paru donner l'action de l'argent métallique sur la monochlorhydrine (1). Il s'était formé, en chauffant au bain d'huile à 180 degrés de l'argent et de la monochlorhydrine, une petite quantité de matière cristallisée. Il a été impossible de répéter cette expérience; il est probable que la petite quantité de matière cristallisée qui n'a pu être analysée provenait d'une impureté de la monochlorhydrine. Dans l'action de l'argent sur la monochlorhydrine, il ne se forme pas de produit net et l'argent n'est pas attaqué; il paraît seulement agir en divisant la masse pour favoriser l'action de la chaleur sur la monochlorhydrine; or, nous savons qu'une température élevée, longtemps prolongée, donne lieu à des produits condensés.

L'argent ne donnant pas de résultats, je me suis adressé au sodium. Ici la réaction est beaucoup plus complexe : en effet, le sodium agit, il est vrai, sur le chlore de la monochlorhydrine, mais il agit également sur les groupes alcooliques de ce composé en dégageant de l'hydrogène; on voit alors la complication qui doit exister dans la réaction finale; on obtient ainsi un corps solide, blanc, se détruisant par l'eau, et qui ne possède pas une composition constante.

J'ai essayé alors l'action de l'aluminium métallique sur la monochlorhydrine. Ici la réaction est des plus singu-

(1) FRIEDEL et SILVA, *Bull. Soc. chim.*, 1871.

lières : il se forme de l'épichlorhydrine, de la dichlorhydrine, de l'eau et de la glycérine (?). Il est probable que dans la première phase il se forme du chlorure d'aluminium qui réagit à son tour sur la monochlorhydrine en donnant de l'alumine et de la dichlorhydrine. C'est une réaction identique à celles que MM. Friedel et Crafts ont étudiées sur ce même chlorure d'aluminium.

L'action du sodium sur la monochlorhydrine n'a pas donné de résultats, ainsi que nous l'avons dit plus haut, parce que la monochlorhydrine peut être diversement attaquée par le sodium. L'épichlorhydrine, au contraire, ne contenant plus de radicaux alcooliques, ne doit pas présenter une réaction aussi compliquée.

Or, MM. Huebner et Mueller(¹) ont décrit l'action du sodium sur l'épichlorhydrine en solution éthérée. L'éther est évaporé et le résidu est épuisé par l'alcool, qui abandonne une masse solide qui peut être partiellement distillée entre 218-225 degrés. Les auteurs admettent que dans la première partie de la réaction il se forme le dérivé

$$\begin{array}{lcl} CH^2Cl & & CH^2Cl \\ | & & | \\ CHONa & & CHONa \\ | & & | \\ CH^2 & \text{——} & CH^2, \end{array}$$

et que le sodium, réagissant sur ce composé, donne

$$\begin{array}{lcl} CH^2 & \text{——} & CH^2 \\ | & & | \\ CHONa & & CHONa \\ | & & | \\ CH^2 & \text{——} & CH^2, \end{array}$$

qui, sous l'influence de l'eau, donnerait de la soude et le corps

$$\begin{array}{lcl} CH^2 & \text{——} & CH^2 \\ | & & | \\ CHOH & & CHOH \\ | & & | \\ CH^2 & \text{——} & CH^2. \end{array}$$

(¹) HUEBNER et MUELLER, *Ann. der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 168.

Cette formule, qui rangerait ce composé dans la série aromatique, est peu probable, d'autant plus que les analyses sur lesquelles elle repose offrent des nombres qui s'en écartent sensiblement et qui s'accordent aussi bien avec la formule $C^6H^{10}O^2$.

Différence.	$C^6H^{12}O^2$.		Trouvé.	$C^6H^{10}O^2$	Différence.
1,40	63,00	C....	61,60	62,06	0,46
0,67	8,77	H...	9,44	10,35	0,91

On voit, en effet, que si l'écart est un peu plus grand pour le charbon, il l'est un peu moins pour l'hydrogène. Du reste, cette formule s'accorde beaucoup mieux avec mes analyses.

J'ai étudié l'action du sodium sur l'épichlorhydrine, sans éther, ne connaissant pas à ce moment le Mémoire dont je viens de parler, et j'ai obtenu une masse jaune, analogue à du caoutchouc, qui ne présentait pas une composition constante.

Ce corps renferme du chlore et du sodium, et, si l'on en fait abstraction, on arrive à la formule $C^6H^{10}O^2$:

C.....	49,6
H.....	8,1
Cl....	11,001
Na....	8,6

On peut donc admettre que le sodium agit sur l'épichlorhydrine en lui enlevant son chlore et en soudant les deux résidus

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{array} \begin{array}{l} \left.\vphantom{\begin{array}{l}a\\a\\a\end{array}}\right\rangle O \\ \\ \\ \\ \left.\vphantom{\begin{array}{l}a\\a\\a\end{array}}\right\rangle O. \end{array}$$

Mais ce corps, comme d'autres analogues que nous étu-

dierons en détail à propos de l'action de l'ammoniaque sur l'épichlorhydrine, fixe les chlorures (sel ammoniac, sel marin, etc.).

L'épichlorhydrine elle-même fixe divers chlorures (chlorures de zinc, de cadmium) et donne avec eux des composés plus ou moins bien définis, et je crois que c'est la raison qui empêche le chlorure de zinc de polymériser l'épichlorhydrine. On sait, en effet, qu'une trace de ce composé suffit pour polymériser l'oxyde d'éthylène; il devrait donc en être de même pour l'épichlorhydrine, mais le chlorure de zinc que l'on ajoute se combine à l'épichlorhydrine et disparaît pour ainsi dire du mélange.

V.

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LA α-MONOCHLORHYDRINE ET L'ÉPICHLORHYDRINE.

L'action de l'ammoniaque sur les composés glycériques a été étudiée depuis longtemps par MM. Berthelot et de Luca [1], qui ont décrit une base contenant le radical de la glycérine, la glycéramine; mais, déjà en 1855, M. Wurtz [2] annonçait que la glycérine devait fournir trois ammoniaques composées. Le nombre des dérivés ammoniacaux que la théorie prévoit aujourd'hui pour la glycérine est considérable. Il n'est donc pas sans intérêt d'entrer dans quelques développements sur ce sujet, d'autant plus que la glycéramine de MM. Berthelot et de Luca était un mélange de ces divers composés.

La glycérine, étant un alcool triatomique, donnera naissance à trois bases, suivant qu'un, deux ou trois groupes OH seront remplacés par un, deux ou trois groupes AzH^2; telles étaient les trois bases dont M. Wurtz avait signalé la possibilité. Ce nombre doit être porté à cinq, vu que la glycé-

---

[1] Berthelot et de Luca, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LII, p. 433.
[2] Wurtz, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLIII, p. 492.

ramine et la glycéryldiamine peuvent existen sous deux états isomériques.

Mais on peut également obtenir des bases dérivant de 2 ou 3 molécules d'ammoniaque dans lesquelles les restes mono-atomique, diatomique ou triatomique de la glycérine remplacent un nombre égal d'atomes d'hydrogène.

Tels sont les principaux composés azotés auxquels l'action de l'ammoniaque sur la glycérine et ses dérivés peut donner naissance.

Nous verrons plus loin que cette même réaction donne également d'autres corps ne renfermant pas d'azote.

Action de l'ammoniaque sur la monochlorhydrine. Glycéramine.

MM. Berthelot et de Luca ont étudié l'action de l'ammoniaque sur la monochlorhydrine. Ils ont ainsi obtenu le chlorhydrate d'une substance qu'ils ont considérée comme étant la glycéramine

$$C^3H^5(OH)^2Cl + AzH^3 = \underbrace{C^3H^5 \left\{ \begin{matrix} (OH)^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az, HCl}_{\text{Chlorhydrate de glycéramine}}$$

mais ils n'ont pu la préparer à l'état de pureté, n'ayant opéré que sur une petite quantité de matière.

Ils ont obtenu le même corps par l'action du gaz ammoniac sec sur une solution de dibromhydrine dans l'alcool absolu; mais cette réaction serait inexplicable si l'on n'admettait la présence de 1 molécule d'eau permettant la saponification partielle de la dibromhydrine, ou alors un dégagement de bromure d'éthyle, dont les auteurs n'ont pas constaté la présence. Du reste, le corps obtenu était très-mal défini; le chloroplatinate lui-même était gommeux; il est très-probable qu'il était mélangé d'une grande quantité de produits de condensation.

J'ai cherché, en partant de la monochlorhydrine pure, à obtenir la glycéramine, et je dois dire que la réaction s'est passée dans un tout autre sens.

J'ai fait passer un courant de gaz ammoniac sec dans de la monochlorhydrine bien pure. Le mélange s'échauffe fortement et laisse, après refroidissement, déposer des cristaux. La masse tout entière est alors épuisée par l'alcool éthéré, qui dissout la partie liquide sans toucher aux cristaux. Ceux-ci sont formés uniquement de chlorhydrate d'ammoniaque.

L'alcool éthéré ne précipite sensiblement pas par le chlorure de platine, ce qui montre évidemment qu'il ne s'est formé dans cette réaction aucune base dérivée de la glycérine. Il est alors évaporé au bain-marie; si l'on soumet le résidu à la distillation dans le vide, il passe une grande quantité de monochlorhydrine qui a échappé à l'action de l'ammoniaque, et il reste un résidu, mais qui a été partiellement altéré par la température à laquelle il a été soumis lors de la distillation de la monochlorhydrine.

J'ai pris de nouveau 50 grammes de monochlorhydrine pure, et je les ai soumis à l'action d'un courant de gaz ammoniac sec, en maintenant dans l'eau froide le ballon qui les contenait. Lorsque la masse a été remplie de cristaux, j'ai dissous la partie liquide dans l'alcool éthéré, évaporé l'éther et l'alcool, et j'ai fait agir de nouveau sur le résidu le gaz ammoniac sec. J'ai répété cette opération jusqu'à ce qu'il ne se formât plus sensiblement de cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le corps qui est resté ne renfermait pas d'azote en quantité notable; il se présentait sous forme d'un sirop jaunâtre, très-hygrométrique. Je ne l'ai pas analysé.

Ce corps fixait du brome, comme le composé analogue dérivé de l'épichlorhydrine; mais je n'ai pu obtenir ainsi aucune substance définie. Cependant, par analogie avec la réaction qui a lieu pour l'épichlorhydrine, on pourrait re-

présenter la réaction par l'équation suivante :

$$2\left\{\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH^2OH \end{array}\right\} + 2\,AzH^3 = \left\{\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \end{array}\right\} + 2\,AzH^4Cl.$$

Action de l'ammoniaque sur l'épichlorhydrine.

M. Reboul, en étudiant l'action d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 100 degrés sur l'épichlorhydrine, a obtenu une petite quantité d'un corps qu'il n'a pas analysé et auquel il attribuait la composition probable de la glycéramine. La première action de l'eau sur l'épichlorhydrine étant de donner de la monochlorhydrine, la réaction de l'ammoniaque aqueuse sur l'épichlorhydrine est la même que sur la monochlorhydrine; nous n'avons donc pas à y revenir.

M. Reboul employa également l'ammoniaque en solution dans l'alcool absolu, et cette fois la réaction fut tout autre; il obtint une masse blanche gommeuse, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis, auquel l'analyse assigna la formule

$$C^6H^{12}ClAzO^2.$$

Il l'appela *hémichlorhydramide,* la rapprochant avec raison d'un composé analogue que M. Berthelot avait obtenu par l'action du gaz ammoniac sur la dibromhydrine. Le gaz ammoniac commence, dans ce cas, par enlever 1 molécule d'acide bromhydrique à la dibromhydrine et par la transformer en épibromhydrine. J'ai répété la même réaction en faisant agir le gaz ammoniac sec sur de l'épichlorhydrine. A froid, la réaction ne se produit qu'au bout d'un temps

variable, mais fort long; en maintenant l'épichlorhydrine à 100 degrés pendant le passage du gaz, la réaction marche beaucoup plus rapidement, et l'épichlorhydrine se prend tout à coup en une gelée transparente. On épuise alors cette gelée par l'eau froide, qui dissout une petite quantité de matière qui, après l'évaporation de l'eau, se présente sous forme d'un sirop coloré et est probablement formée par des produits de condensation de la glycérine.

La partie qui ne se dissout pas dans l'eau n'y est pourtant pas complétement insoluble; lorsqu'on la triture dans un mortier avec de l'eau froide, il s'en dissout une très-petite quantité. On la sèche à 100 degrés. Elle présente alors l'aspect de la gomme arabique et se laisse facilement pulvériser. La poudre est ensuite traitée par l'éther, qui dissout une trace d'épichlorhydrine qui avait échappé à la réaction.

Cette poudre est alors épuisée par un courant d'eau froide; on ne peut malheureusement employer l'eau chaude qui la gonfle et la ramène à l'état gélatineux. Si l'on dose le chlore et l'azote à diverses reprises pendant l'épuisement, on trouve qu'ils restent dans le rapport de 1 molécule de chlore pour 1 molécule d'azote, bien que la quantité de chacun aille en diminuant continuellement. J'ai fait trois dosages successifs et j'ai pu diminuer ainsi de $\frac{1}{3}$ environ la quantité d'azote exigée par la formule $C^6H^{12}ClAzO^2$ donnée par M. Reboul.

On ne peut donc admettre que le chlore et l'azote fassent partie de la molécule, puisque l'on peut en supprimer une partie sans la détruire. Or, si l'on suppose que tout le chlore et tout l'azote existent dans ce composé à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque, on est conduit à lui attribuer la formule $C^6H^8O^2$.

C'est, du reste, la même formule que l'on obtient en retranchant AzH^4Cl à la formule proposée par M. Reboul.

Or, si l'on rapproche cette formule $C^6H^8O^2$ de la formule

C^3H^5OCl de l'épichlorhydrine qui lui a donné naissance, on voit que ce corps dérive de l'épichlorhydrine par soustraction d'acide chlorhydrique et doublement de la molécule.

L'ammoniaque semble donc n'agir sur l'épichlorhydrine que pour lui enlever de l'acide chlorhydrique.

Si maintenant on se reporte à la réaction dans laquelle M. Berthelot a obtenu le composé analogue, on voit que l'ammoniaque enlève d'abord de l'acide bromhydrique à la dibromhydrine ou de l'acide chlorhydrique à la dichlorhydrine pour donner l'épichlorhydrine

$$C^3H^5OHCl^2 - HCl = C^3H^5OCl,$$

puis de l'acide chlorhydrique à l'épichlorhydrine

$$2\left\{\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\!\!\left.\begin{matrix} \\ \\ \diagdown \\ \\ \diagup \end{matrix}\right\rangle O\right\} - 2HCl = \left\{\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\right. \begin{matrix} \rangle O \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \rangle O. \end{matrix}$$

Ce corps est un véritable anhydride d'un alcool polyatomique, qui se combine aux chlorures, chlorure de sodium ou d'ammonium, comme le font ces corps ; c'est la combinaison de ce corps avec le chlorhydrate d'ammoniaque qui constitue l'hémichlorhydramide, qui se dissocie partiellement sous l'influence d'une grande quantité d'eau.

Pour confirmer cette manière de voir, il était naturel d'essayer l'action de la potasse sur l'épichlorhydrine.

Or, cette action a été tentée par MM. Friedel et Silva, qui ont obtenu ainsi un corps jaune, insoluble dans l'eau, renfermant du chlore et du potassium, analogue, comme propriétés physiques, à l'épichlorhydramide. Malheureusement, la quantité de ce composé qui leur restait n'était

pas suffisante pour me permettre de doser ces diverses substances, et le temps m'a manqué pour reprendre cette étude.

L'hémichlorhydramide est susceptible de se combiner avec le brome; mais, dans ce cas, la molécule se scinde en deux, et l'on obtient un bromure liquide plus lourd que l'eau, distillant sans altération dans le vide, à une température de 110 degrés.

Ce corps contient 59,3 pour 100 de brome; il paraît donc se trouver formé d'épibromhydrine.

L'eau est sans action sur l'hémibromhydramide à la température de 100 degrés; celle-ci se gonfle seulement, sans subir de transformation; mais, si l'on chauffe en tubes scellés à 140-160 degrés, pendant six heures, un peu d'hémichlorhydramide avec un grand excès d'eau, elle se dissout en donnant une liqueur incolore qui précipite par le nitrate d'argent, ce qui montre la mise en liberté du chlorhydrate d'ammoniaque. L'évaporation de cette liqueur donne un liquide sirupeux qui présente la composition de la glycérine (?).

En résumé, l'hémichlorhydramide se comporte comme un oxyde non saturé, très-stable; mais les diverses réactions qui permettent de la modifier se passent à une température élevée à laquelle les produits de sa transformation se polymérisent presque immédiatement.

Action de la triméthylamine sur la monochlorhydrine.

L'action de l'ammoniaque sur les composés glycériques ne m'avait pas permis d'isoler une ammoniaque composée renfermant le radical de la glycérine; j'ai alors essayé de faire entrer ce radical dans la composition d'ammoniaques composées plus complexes, et je me suis adressé spécialement à la triméthylamine, qui a fourni à M. Wurtz des combinaisons si bien définies avec la monochlorhydrine du glycol.

J'ai fait réagir ensemble de la monochlorhydrine avec trois fois son poids de la solution aqueuse de triméthylamine. Le mélange a été placé dans des matras scellés, puis chauffé au bain-marie pendant huit heures environ.

A l'ouverture, les matras présentent peu ou pas de pression ; quelquefois il se dégage un peu de chlorure de méthyle, qui provient d'une réaction secondaire, ainsi que je l'indiquerai plus loin.

Le liquide est alors placé au bain-marie, pour chasser l'excès de triméthylamine, tant qu'il présente une réaction notablement alcaline; on ne peut arriver à obtenir ainsi un liquide parfaitement neutre: en effet, la base complexe qui a pris naissance dans cette réaction se décompose toujours un peu sous l'influence de la chaleur, en régénérant de la triméthylamine. Cette décomposition étant d'autant plus rapide que la solution est plus concentrée, il faut avoir soin d'ajouter de temps en temps un peu d'eau à mesure que le liquide se concentre.

On lui ajoute alors une solution concentrée de chlorure de platine, qui y détermine un précipité orangé formé par du chloroplatinate d'ammoniaque. On laisse reposer la solution pendant quelques heures et l'on décante; puis on ajoute au liquide un grand excès d'alcool.

L'addition de l'alcool précipite une substance gommeuse; nous avons donc à étudier : 1° le précipité; 2° les eaux mères.

1° *Précipité par l'alcool.* — La substance précipitée par l'alcool présente une consistance demi-solide; on y sent facilement de petits cristaux qui sont formés par du chloroplatinate d'ammoniaque. Cette masse gommeuse est dissoute dans la plus petite quantité d'eau possible ; la dissolution n'est pas complète, le chloroplatinate d'ammoniaque étant presque insoluble dans l'eau froide. La liqueur est alors précipitée par l'alcool. On répète plusieurs fois ce cycle d'opérations, et, finalement, on lave à plusieurs reprises le



précipité avec de l'alcool absolu, pour le dessécher. On achève la dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique.

Il faut avoir bien soin, dans toutes ces opérations, de ne pas élever la température, toutes ces bases étant très-instables et se décomposant à la température de 100 degrés, surtout en présence de l'eau. On est du reste immédiatement averti de cette décomposition par l'apparition des cristaux de chloroplatinate d'ammoniaque.

Le corps ainsi séché dans le vide est amorphe; il paraît être formé par du chloroplatinate de monométhylglycéramine

		Théorie.
Pt.........	30,64	31,67

Mais, lorsque l'on a élevé la température dans le cours de la préparation, on voit diminuer considérablement la proportion du platine, ce qui tient à la séparation d'une certaine quantité de ce corps à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque; il se forme en même temps des bases polyglycériques qui restent mélangées à la monométhylglycéramine.

Comme la méthylamine ne préexiste pas en quantité notable dans la triméthylamine du commerce, on est forcé d'admettre le dédoublement de la triméthylamine en monométhylamine et hydrate de méthyle :

$$2H^2O + Az(CH^3)^3 = AzH^2CH^3 + 2CH^3OH.$$

C'est, en effet, dans les matras qui ont chauffé le plus longtemps que le précipité est le plus abondant. Le chlorure de méthyle qui peut prendre naissance dans cette réaction expliquerait la pression que l'on trouve à l'ouverture de certains matras.

Le dédoublement s'opérerait sur la base que je vais décrire maintenant, base très-peu stable, surtout en présence de l'eau.

2° *Partie soluble dans l'alcool.* — La solution alcoolique est distillée dans le vide, pour éviter l'élévation de température et la réduction du chloroplatinate; puis, quand elle est suffisamment concentrée, on y ajoute quelques gouttes de chlorure de platine, on laisse reposer, on décante et l'on abandonne le liquide décanté à la cristallisation.

Le liquide se prend bientôt en une masse de cristaux tabulaires rouge orangé, que l'on peut purifier par de nouvelles cristallisations. Lorsque la substance est déjà presque pure, on peut la faire cristalliser en la dissolvant dans une petite quantité d'eau à 60 degrés et en la laissant refroidir.

On obtient ainsi de très-beaux groupements de cristaux. Ces cristaux sont anhydres. Ils se présentent sous forme de tables d'apparence quadratique, se clivant facilement parallèlement à leurs deux côtés; on peut les obtenir de grandes dimensions, mais ils n'ont jamais présenté aucune modification.

Examinés au microscope polarisant dans la lumière convergente, ils donnent deux hyperboles. On est donc en droit de supposer qu'ils appartiennent au système orthorhombique.

Ce corps est le chloroplatinate de triméthylglycérammonium, ainsi qu'il résulte de sa préparation et de son analyse :

	Trouvé.	Calculé.
C..............	21,17	21,23
H............	4,6	4,72
Pt.............	29,6	29,1

Il a donc pour formule

$$2[C^3H^5(OH)^2Az(CH^3)^3Cl]PtCl^4.$$

Lorsqu'il est pur, il est relativement assez stable; il n'en

est malheureusement pas de même des autres corps de cette série.

Pour régénérer le chlorure au moyen du chloroplatinate précédent, il suffit d'éliminer le platine, ce que l'on fait au moyen de l'hydrogène sulfuré.

On dissout le chloroplatinate dans l'eau et on le sature d'hydrogène sulfuré. La solution est alors portée à l'ébullition, pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré, et filtrée. La liqueur filtrée est verte et renferme encore la majeure partie du platine. Il faut répéter un grand nombre de fois le traitement par l'hydrogène sulfuré; mais chaque fois on est forcé de faire bouillir pour séparer l'excès d'hydrogène sulfuré, et chaque fois on décompose une partie de la base formée.

On obtient finalement un mélange de chlorure de triméthylglycérammonium, de chlorhydrate de triméthylamine et de glycérine. On évapore à sec dans le vide et l'on reprend par de l'alcool étendu de deux fois son volume d'éther. On obtient ainsi une masse sirupeuse qui constitue le chlorure de triméthylglycérammonium, probablement mélangé de glycérine. Du reste, je n'ai pas analysé ce corps.

Sa solution est traitée par l'oxyde d'argent humide; cet oxyde se transforme immédiatement et à froid en chlorure. Quand la transformation est complète, ce qu'on reconnaît à ce qu'une nouvelle quantité ne change plus de couleur, on filtre et l'on évapore le liquide filtré dans le vide sec. Au bout de quelques jours, le liquide se prend en une masse solide, très-déliquescente. La solution est sirupeuse et se prend instantanément en masse, de façon qu'il m'a été impossible d'en obtenir des cristaux.

Elle possède une réaction et une saveur alcalines très-prononcées et est constituée par l'hydrate de triméthylglycérammonium. Elle est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

Sa formule est représentée par

$$C^3H^5(OH)^2Az(CH^3)^3OH.$$

	Trouvé.	Calculé ($C^6H^{17}O^3Az$).
C...........	47,3	47,68
H..........	11,8	11,25

La petite différence trouvée pour l'hydrogène tient probablement à la grande hygroscopie de cette matière.

V.

ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM.

J'avais essayé, ainsi que je l'ai exposé plus haut, de reproduire les homologues de la gycérine en faisant agir les métaux, et plus particulièrement le sodium, sur un mélange de monochlorhydrines du glycol et de la glycérine. On eût ainsi obtenu la série des glycérines homologues, dont quelques-unes seulement sont connues; j'ai pu, en revanche, préparer l'acide qui dériverait par oxydation de la première d'entre elles, c'est-à-dire l'acide butylglycérique.

J'ai utilisé, dans ce but, la réaction découverte par M. Dumas et MM. Kolbe et Frankland, et qui consiste à faire réagir la potasse sur un cyanure d'alcool; il se forme de l'ammoniaque et un acide.

Je devais donc commencer par obtenir la monocyanhydrine de la glycérine qui s'obtient par l'action du cyanure de potassium sur la monochlorhydrine, et, suivant une remarque qui a été faite par M. Hartenstein à propos de la dichlorhydrine, il est bien préférable d'employer le cyanure de potassium, que l'on prépare, au moment de s'en servir, en calcinant au rouge sombre du ferrocyanure de potassium. J'ai donc chauffé dans un creuset 200 grammes de ferrocyanure de potassium. Après refroidissement, le creuset a

été cassé, et le tout mis à digérer dans 300 grammes d'eau chaude. Dans la solution filtrée et maintenue environ à 50 degrés, j'ai versé 100 grammes de monochlorhydrine. Le mélange s'échauffe, entre en ébullition, que l'on modère en refroidissant le ballon, et, après refroidissement, il se sépare une grande quantité de chlorure de potassium.

On décante la liqueur surnageante, on lave le chlorure de potassium à l'alcool, et l'on évapore. Ce liquide contient la monocyanhydrine, du chlorure de potassium et des produits condensés; j'ai essayé d'en isoler la monocyanhydrine par distillation, mais même dans le vide elle se décompose avant de distiller. Du reste, la monocyanhydrine n'était qu'un produit intermédiaire et qu'il m'importait peu d'obtenir à l'état de pureté.

La monocyanhydrine peut être décomposée par la potasse en solution aqueuse, mais ce procédé est très-long et on laisse souvent ainsi une portion de la monocyanhydrine non altérée. Il vaut mieux avoir recours à l'acide chlorhydrique ou surtout à l'acide nitrique, qui donne de bons résultats, à condition de l'employer suffisamment étendu pour ne pas craindre l'oxydation, et qui présente l'avantage de donner un produit beaucoup moins coloré que dans toutes les autres réactions.

On chauffe donc le liquide qui renferme la monocyanhydrine, purifiée autant que possible, avec son poids d'acide nitrique et cinq ou six fois son poids d'eau; au bout de six heures, la réaction est terminée. On évapore alors au bain-marie, en ayant soin d'ajouter de l'eau jusqu'à ce que tout l'acide nitrique soit chassé, pour éviter une trop grande concentration de cet acide.

Le résidu, évaporé à sec, est repris par l'alcool, qui dissout une matière colorée et laisse la majeure partie des sels de potassium et d'ammonium. La solution alcoolique est de nouveau évaporée à sec, et le résidu repris par de l'alcool absolu en aussi petite quantité que possible. On

ajoute alors peu à peu de l'éther, de façon à fractionner les précipités. Les premiers sont formés d'une petite quantité de chlorures qui s'étaient dissous dans l'alcool; les derniers sont formés d'un peu de glycérine régénérée et d'une petite quantité de l'acide formé. On ajoute de l'éther jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité ne détermine plus de précipité. On filtre, on distille la solution éthérée; le résidu, redissous dans l'eau, est décoloré par le noir animal, puis évaporé dans le vide sec.

On obtient ainsi un liquide épais, à peine jaunâtre, fortement acide et répondant à la formule $C^4H^8O^4$, qui correspond à un homologue de l'acide glycérique, c'est-à-dire à l'acide butylglycérique :

	Calculé.	Trouvé.
C............	40,00	40,42
H	6,66	6,63

Cet acide donne des sels difficilement cristallisables; il ne précipite pas par l'acétate de plomb, mais par le sous-acétate; on peut le séparer en précipitant sa solution alcoolique par le chlorure de calcium.

L'acide nitrique étendu ne l'attaque pas facilement, même à l'ébullition, et c'est un des meilleurs moyens de le purifier. On le fait bouillir avec de l'acide nitrique étendu de deux fois son volume d'eau; on sature par la chaux et l'on précipite le sel de chaux par une grande quantité d'alcool; le sel de chaux est ensuite redissous dans l'eau et décomposé par une quantité équivalente d'acide oxalique.

Cet acide perd de l'eau avec la plus grande facilité, pour donner des produits condensés. Le mécanisme de cette condensation est le même qui donne naissance à l'acide dilactique; cet acide étant à la fois acide et alcool, 2 molécules s'unissent ensemble avec élimination d'eau pour former un véritable éther. On conçoit que le même méca-

nisme peut porter à la fois sur un plus grand nombre de molécules et que l'on puisse obtenir ainsi des composés très-complexes. Lorsqu'on les laisse en contact avec un excès d'eau, ils s'hydratent de nouveau, mais très-incomplétement.

L'acide butylglycérique perdant déjà de l'eau à 100 degrés, on est forcé d'évaporer les solutions dans le vide.

Lorsqu'on le chauffe sur la lame de platine, il se charbonne et brûle en répandant une odeur de sucre brûlé.

Cet acide est monobasique; ses sels sont tous incristallisables, à l'exception du sel de sodium.

Sel de sodium. — On l'obtient en précipitant le sel de baryum en solution dans l'eau par le sulfate de sodium. C'est un corps solide cristallisé en prismes contenant de l'eau de cristallisation; ils s'effleurissent dans l'air sec. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Ce sel reste très-longtemps en surfusion et se présente alors sous l'aspect d'une masse gommeuse. L'addition de quelques cristaux hâte la cristallisation.

Sel de potassium. — Il s'obtient, comme le précédent, en précipitant le sel de baryum en solution dans l'eau par un excès de sulfate de potassium, évaporant à sec et reprenant par l'alcool absolu, qui laisse l'excès de sulfate de potasse; c'est une masse gommeuse, prenant à la longue l'aspect cristallin, soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, moins cependant que le sel de sodium.

Sel de baryum $(C^4H^7O^4)^2Ba$. — Le sel de baryum s'obtient en saturant l'acide libre par l'eau de baryte et en précipitant par l'alcool; il se présente sous l'aspect d'une masse solide, ayant l'apparence de la gomme arabique. Le dosage de baryum a donné :

		Théorie.
Ba =	50,2,	51,7.

Sel de calcium $(C^4H^7O^4)^2Ca$. — Il s'obtient en saturant

l'acide libre par de la chaux et en précipitant par l'alcool ; c'est un bon moyen de purification. Il est incristallisable.

Sel de zinc. — On l'obtient en saturant l'acide libre par l'oxyde de zinc et en précipitant par l'alcool ; il est incristallisable.

Sel de plomb. — L'acétate de plomb ne précipite pas la solution du sel de soude ; le sous-acétate y détermine, au contraire, un abondant précipité, auquel je n'ai pas trouvé une composition constante ; il se forme des composés de plomb beaucoup plus basiques que ne l'indiquerait la formule $(C^4H^7O^4)^2Pb$.

La réaction du cyanure de potassium sur la monochlorhydrine peut être représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}\right\} + KCAz = \left\{\begin{matrix} CAz \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}\right\} + KCl.$$

L'acide butylglycérique aurait donc pour constitution

$$\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}$$

Il diffère donc fort peu de l'acide malique, qui peut être représenté par la formule

$$\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$$

J'avais espéré pouvoir effectuer cette transformation.

L'oxydation de l'acide butylglycérique a été tentée par divers moyens. L'acide nitrique ne réagit pas à froid sur ce composé, et, à la température de l'ébullition, il ne m'a fourni que de l'acide oxalique.

Le permanganate de potasse en solution alcaline fournit de l'acide acétique et de l'acide oxalique.

VII.

ACTION DE LA POTASSE SUR LA MONOCHLORHYDRINE.

La potasse enlève de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique aux dérivés chlorés ou bromés des alcools polyatomiques ; ainsi le bromure d'éthylène fournit, par l'action de la potasse alcoolique, de l'éthylène bromé

$$C^2H^4Br^2 + KHO = KBr + H^2O + C^2H^3Br.$$

Si l'on fait agir de même la potasse sur la monochlorhydrine du glycol, on obtient, comme l'a montré M. Wurtz, du chlorure de potassium, de l'eau et un corps qu'il a appelé *oxyde d'éthylène :*

$$\left.\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}\right\} + KOH = H^2O + KCl + \left\{\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\right\rangle O.$$

Ce corps, très-important, est le type de ceux que nous allons étudier maintenant. Chauffé avec de l'eau, il régénère le glycol ; il se combine aux acides en donnant les éthers correspondants du glycol.

Si l'on fait agir de même, ainsi que l'a fait M. Reboul, la potasse sur la dichlorhydrine, on lui enlève de l'acide chlorhydrique, et il reste un corps qui est de l'oxyde de propylène monochloré et qu'il a appelé *épichlorhydrine :*

$$KOH + \left\{\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\right\rangle O \Bigg\} + KCl + H^2O$$

et, ce qui est très-important à noter, les deux dichlorhydrines isomères fournissent la même épichlorhydrine,

M. Reboul fit également réagir la potasse sur la trichlorhydrine et obtint un corps qui en différait par perte d'une seule molécule d'acide chlorhydrique :

$$\left.\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}\right\} + KHO = KCl + H^2O + \left\{\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CCl \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\right.$$

Voulant rapprocher cette réaction de la précédente, il supposait que les deux corps obtenus dans ces réactions dérivaient d'un glycol non saturé, qu'il appelait *glycide,* et auquel il attribuait pour formule

$$\begin{matrix} & CH^2OH \\ & | \\ = & C \\ & | \\ & CH^2OH \end{matrix}$$

L'épichlorhydrine, ou glycide monochlorhydrique, serait alors

$$\begin{matrix} & CH^2Cl \\ & | \\ = & C \\ & | \\ & CH^2OH \end{matrix}$$

et le corps obtenu dans l'action de la potasse sur la trichlorhydrine serait le glycide dichlorhydrique

$$\begin{matrix} & CH^2Cl \\ & | \\ = & C \\ & | \\ & CH^2Cl \end{matrix}$$

Telles étaient les formules que l'on avait d'abord proposées pour ces composés, formules depuis longtemps abandonnées, et je n'y serais pas revenu si, récemment, M. Berthelot n'avait appelé de nouveau sur elle l'attention des chimistes. En effet, d'une part, la similitude de pré-

paration entre l'oxyde d'éthylène et l'épichlorhydrine fait prévoir la similitude de formules; d'autre part, d'après la formule proposée par M. Berthelot, l'épichlorhydrine devrait fixer 2 atomes de chlore aussi bien qu'elle fixe 1 molécule d'eau ou d'acide chorhydrique, ce qui est contraire à l'expérience (1).

Quant au glycide dichlorhydrique, il n'appartient plus à la même série ; en effet, il n'est plus susceptible de fixer directement de l'eau pour reproduire la dichlorhydrine, etc.

Enfin, la réaction qui décide en faveur de la constitution de l'épichlorhydrine est celle du perchlorure de phosphore. Si l'on admet la formule

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ =C \\ | \\ CH^2OH \end{array}$$

l'épichlorhydrine doit donner le glycide dichlorhydrique

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ =C \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

Si, au contraire, on admet que l'épichlorhydrine correspond à l'oxyde d'éthylène, elle doit donner la trichlorhydrine, de même que l'oxyde d'éthylène donne du chlorure d'éthylène par l'action du perchlorure de phosphore.

$$\left.\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{array}\!\!>O\right\} + PCl^5 = PCl^3O + \left\{\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CHCl \end{array}\right.$$

$$\left.\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array}\!\!>O\right\} + PCl^5 = PCl^3O + \left\{\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{array}\right.$$

(1) BERTHELOT, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 194.

L'expérience décide en faveur de cette dernière réaction.

Le glycide est l'alcool dont l'épichlorhydrine est l'éther chlorhydrique. Il a donc pour formule

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{array}\Big\rangle O.$$

On peut donc l'envisager comme un anhydride de la glycérine, de même que l'épichlorhydrine peut être considérée comme un anhydride de la monochlorhydrine.

Le glycide a été indiqué, en 1875 (¹), par M. Gegerfelt, qui l'a obtenu en partant de l'épichlorhydrine. L'épichlorhydrine, ou glycide monochlorhydrique, est d'abord transformée en glycide mono-acétique par l'action de l'acétate de potasse; puis cet acétate est décomposé par la soude caustique en présence de l'éther, et l'éther abandonne le glycide par distillation.

Tel est le procédé indiqué par M. Gegerfelt, mais il n'a pas indiqué les conditions dans lesquelles il convenait de se placer, et je n'ai pu l'obtenir ainsi.

Le glycide devait se former par l'action de la potasse sur la monochlorhydrine, de la même façon que l'épichlorhydrine se produit par l'action de la potasse sur la dichlorhydrine.

$$\left.\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2Cl \end{array}\right\} + KOH = H^2O + KCl + \left\{\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{array}\Big\rangle O\right.$$

$$\left.\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2Cl \end{array}\right\} + KOH = H^2O + KCl + \left\{\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{array}\Big\rangle O.\right.$$

(¹) GEGERFELT, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 160.

Or cette réaction, fréquemment essayée, n'avait jamais donné de résultats; en effet, le glycide, très-soluble dans l'eau, devait se combiner très-rapidement à l'eau pour reproduire la glycérine.

On peut cependant obtenir de petites quantités de glycide en faisant réagir la potasse caustique solide sur une solution éthérée de monochlorhydrine fortement refroidie, en ayant soin d'arrêter l'opération avant la fin de la réaction.

Si on laisse plus longtemps la solution éthérée en contact avec la potasse, le glycide disparaît entièrement.

Attribuant à l'eau produite dans la réaction la cause des mauvais rendements que l'on obtenait ainsi, j'ai employé un oxyde anhydre qui ne donne naissance qu'à 1 molécule d'eau pour 2 molécules de glycide formé :

$$2\left\{\begin{array}{l}CH^2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH^2Cl\end{array}\right\} + BaO = 2\left\{\begin{array}{l}CH^2OH\\ |\\ CH\diagdown\\ |\qquad\rangle O\\ CH^2\diagup\end{array}\right\} + BaCl^2 + H^2O.$$

J'ai successivement employé la chaux, la baryte, l'oxyde d'argent et l'oxyde de plomb.

La chaux réagit assez difficilement sur la solution éthérée de monochlorhydrine, et les produits de la réaction brunissent et sont peu nets.

L'oxyde d'argent et l'oxyde de plomb réagissent à chaud sur la monochlorhydrine et sont transformés en chlorures d'argent et de plomb, mais on est forcé d'élever la température pour effectuer la réaction; à cette température, le glycide se condense ou se combine à la monochlorhydrine; on obtient ainsi des composés visqueux qui sont des produits de condensation.

Reste donc l'action de la baryte, que je vais décrire en détail, car elle donne naissance à deux corps très-intéressants.

Si l'on fait agir directement la baryte anhydre finement pulvérisée sur la monochlorhydrine, il se produit une réaction tellement vive, que la baryte devient incandescente ; il distille alors un liquide sentant vivement l'acroléine et d'où je n'ai pu séparer de glycide par la distillation.

La réaction est beaucoup plus modérée si l'on a soin d'étendre la monochlorhydrine de son volume d'éther environ.

Je dissous dans un matras à long col 50 grammes de monochlorhydrine dans 50 grammes d'éther rigoureusement absolu, et j'ajoute peu à peu 50 grammes de baryte finement pulvérisée. Le mélange s'échauffe, et l'éther entre en ébullition ; on refroidit alors le ballon dans l'eau ; on ne peut employer la glace, car à zéro la réaction n'a pas lieu.

On ajoute peu à peu la totalité de la baryte, en agitant à chaque fois. On laisse alors refroidir et l'on ajoute environ 150 grammes d'éther absolu. On agite, puis on filtre l'éther. On épuise de nouveau la masse par 100 grammes d'éther, que l'on réunit au premier. On distille alors au bain-marie pour chasser l'éther, puis on rectifie le résidu.

Il est formé d'une petite quantité d'épichlorhydrine, de glycide et d'un peu de monochlorhydrine non altérée.

La présence de cette épichlorhydrine est très-intéressante ; elle dérive, en effet, de la monochlorhydrine par soustraction d'eau, comme le glycide de la glycérine. On peut donc espérer obtenir le glycide par la déshydratation directe de la glycérine.

Le glycide ne se forme ainsi qu'en très-petite quantité, et l'on peut presque dire que c'est un produit accessoire. La baryte que l'on fait réagir change d'aspect ; elle augmente beaucoup de volume, devient blanche et friable, et la

majeure partie de la matière organique se trouve dans cette masse. J'avais cru d'abord que c'était une combinaison de glycide avec un excès de baryte comparable à la combinaison de baryte et d'alcool; mais, tandis que cette combinaison perd son alcool avec la plus grande facilité, par exemple par l'action de l'eau ou de la chaleur, le corps en question, à peine chauffé, entre en incandescence, avec destruction de la matière organique. Il distille, dans ce cas, beaucoup de composés allyliques.

De plus, ce composé se forme également si l'on ne met que la proportion strictement nécessaire pour réagir sur la monochlorhydrine.

L'eau le détruit sans élévation notable de température, pourvu que l'on n'ait pas employé un excès de baryte, et, par évaporation, donne du chlorure de baryum et de la glycérine.

Il n'est donc pas possible de purifier directement ce corps, et l'analyse portant sur un corps impur n'aurait pu éclairer la question. Je crois néanmoins qu'on doit le considérer comme une combinaison de glycide et de chlorure de baryum, et que la réaction si vive qui se passe lorsqu'on élève la température provient de ce que, à ce moment, le glycide réagit sur le chlorure de baryum pour produire la réaction inverse de celle qui lui a donné naissance; en effet, après la déflagration de la masse, si on la reprend par l'eau, on trouve qu'elle n'est plus formée uniquement, comme précédemment, de chlorure de baryum, mais qu'une grande partie est à l'état de baryte et de carbonate de baryte.

Une réaction aussi curieuse est celle qu'exerce le carbonate de potasse sur la monochlorhydrine. Si l'on introduit dans de la monochlorhydrine du carbonate de potasse bien desséché et finement pulvérisé, l'acide carbonique se dégage et le chlorure de potassium se dissout dans la masse en lui donnant un aspect gommeux. Dans ce cas encore,

il ne se forme pas de glycide; or l'acide carbonique ne se dégage qu'autant qu'il se forme du chlorure de potassium, et, du moment où l'on ne voit apparaître ni glycide ni chlorure de potassium, mais seulement une matière gommeuse, on est en droit d'admettre que cette masse est formée par leur combinaison. Cette matière brunit rapidement lorsqu'on la chauffe; si on la reprend par l'eau, et que l'on évapore, on obtient du chlorure de potassium et des composés polyglycériques.

Le glycide ainsi obtenu est un liquide incolore, inodore, très-mobile; son poids spécifique, déterminé à zéro, est 1,165. Il distille à une température de 157-160 degrés, en se polymérisant toujours partiellement.

Il se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther; il est insoluble dans la benzine.

Il se combine très-rapidement avec l'eau en reproduisant la glycérine; aussi ne peut-on le retirer de sa solution aqueuse. Il se combine également avec l'alcool, mais moins rapidement, et, si l'on distille une solution alcoolique de glycide, on peut retirer une partie du produit, à condition de mener rapidement l'opération.

Le glycide se combine très-rapidement avec la glycérine, et c'est là la principale cause de perte dans la préparation de ce corps; s'il reste une trace de glycérine ou d'humidité, qui suffit pour en produire, la majeure partie du glycide est polymérisée.

J'ai essayé l'action du trichlorure de phosphore sur le glycide, pour donner un argument de plus en faveur de la formule que j'ai adoptée pour le glycide.

En effet, si ce corps a la formule

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ \parallel \\ C \\ \parallel \\ CH^2OH \end{array}$$

il doit donner, sous l'action du trichlorure de phosphore,

du glycide dichlorhydrique

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ \parallel \\ C \\ \parallel \\ CH^2Cl \end{array}$$

S'il présente, au contraire, la formule

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{array} \Big\rangle O$$

il doit donner naissance à de l'épichlorhydrine

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ CH \\ CH^2 \end{array} \Big\rangle O$$

La réaction est en réalité beaucoup plus complexe, le trichlorure de phosphore étant fixé en totalité.

La réaction se passe de même avec l'épichlorhydrine.

On mélange avec précaution 90 grammes d'épichlorhydrine et 130 grammes de trichlorure de phosphore. Le mélange s'échauffe beaucoup. Après refroidissement, on le distille dans le vide. Il passe d'abord une petite quantité de trichlorure en excès, puis un liquide incolore, bouillant vers 159 degrés dans le vide, et qui est une combinaison d'épichlorhydrine et de trichlorure de phosphore. La température s'élève ensuite, et, vers 230 degrés, il passe un nouveau corps que j'étudie en ce moment.

La combinaison d'épichlorhydrine et de trichlorure de phosphore ne peut être distillée à l'air sans décomposition. Elle se dissocie, et les produits de cette décomposition se combinent de nouveau partiellement dans le récipient; mais le liquide ainsi obtenu est coloré et ne présente plus un point d'ébullition constant.

Ce corps, par l'action de l'eau, perd de l'acide chlorhy-

drique, tandis que la majeure partie du phosphore reste en combinaison sous forme d'un liquide très-lourd, insoluble dans l'eau.

Du reste, ces travaux n'étant pas terminés, il m'est impossible d'assigner aucune formule à ces différents corps.

Le glycide se combine également avec les acides, en reproduisant des éthers monacides de la glycérine. J'ai constaté cette action sur les acides chlorhydrique, acétique et nitrique.

L'action du glycide sur l'acide nitrique mérite d'être décrite, le corps qui prend naissance, la mononitroglycérine, n'ayant pas encore été obtenu.

On étend de l'acide nitrique de dix fois son poids d'eau et l'on y ajoute peu à peu la quantité équivalente de glycide. La liqueur s'échauffe fortement. On laisse refroidir, et, au bout de quelques heures, on sature par le carbonate de soude et l'on évapore. On obtient ainsi une masse à demi solide, que l'on épuise par de l'éther contenant une petite quantité d'alcool. L'éther, distillé, abandonne un liquide sirupeux que l'on purifie par de nouvelles dissolutions dans l'éther. Ce corps est la mononitroglycérine

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2O, AzO^2 \end{array}$$

La mononitroglycérine est un liquide jaunâtre, très-soluble dans l'eau et l'alcool, très-peu soluble dans l'éther, beaucoup plus soluble dans l'éther contenant un peu d'alcool; on ne peut la distiller. Lorsqu'on la chauffe, elle émet d'abord des vapeurs blanches comme la glycérine, puis s'enflamme spontanément; elle brûle avec une flamme peu éclairante et sans laisser de résidu notable. Elle ne paraît pas détoner par le choc.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les principaux résultats de ce travail peuvent se résumer de la façon suivante :

I. J'ai fait connaître un procédé qui permet de préparer facilement et à l'état de pureté la monochlorhydrine de la glycérine et de déterminer avec soin ses propriétés physiques.

J'ai isolé par fractionnement du produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur la glycérine un isomère de cette monochlorhydrine; j'ai décrit ses propriétés, et j'ai comparé entre elles les diverses monochlorhydrines que l'on obtient par différents procédés.

II. J'ai étudié les diverses réactions qui justifient cette isomérie : l'hydrogénation, qui m'a conduit à donner un mode de préparation du propylglycol ordinaire, l'oxydation, qui m'a fait découvrir un acide chlorolactique.

III. L'étude de l'action de l'ammoniaque sur la monochlorhydrine et sur l'épichlorhydrine m'a permis d'assigner leur véritable formule à divers composés déjà décrits, notamment à la glycéramine et à l'épichlorhydramide.

J'ai de même obtenu, par l'action de la triméthylamine sur la monochlorhydrine, la première base bien définie dérivée de la glycérine.

L'action du cyanure de potassium sur la monochlorhydrine m'a fourni un acide homologue de l'acide glycérique, qui forme un lien entre la série malique et la série glycérique.

IV. Dans la dernière Partie, j'ai repris l'action si intéressante des bases sur la monochlorhydrine, et j'ai isolé le glycide, premier anhydride de la glycérine; j'ai décrit ses propriétés physiques et quelques-unes de ses propriétés chimiques.

ACTION DES HYDRACIDES SUR LES SULFATES DE MERCURE; ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES SELS HALOIDES DE CE MÉTAL;

PAR M. ALFRED DITTE,
Professeur à la Faculté des Sciences de Caen.

On admet en général, d'après l'autorité de Berzélius, que les hydracides anhydres décomposent le sulfate neutre de mercure. Il dit, en effet, que « de l'acide chlorhydrique anhydre que l'on fait arriver sur le sel à la température ordinaire est sans action ; mais, quand on chauffe le sel en un point, la décomposition commence et continue graduellement, sans avoir besoin d'une application ultérieure de la chaleur, jusqu'à ce que tout se soit converti en un mélange de chlorure mercurique et d'acide sulfurique hydraté. Comme ce chlorure est plus volatil que l'acide sulfurique, on peut l'en séparer par la sublimation à une température convenable. Les acides iodhydrique et cyanhydrique se comportent d'une manière analogue » (2e édition française, t. IV, p. 242). Ce fait est regardé comme une exception remarquable aux lois de Berthollet (DEBRAY, 3e édition, t. II, p. 550). Cette exception n'existe pas en réalité, et les choses se passent d'une tout autre manière.

Quand on fait passer à la température ordinaire un courant d'acide chlorhydrique pur et sec sur du sulfate de mercure également bien sec et pulvérisé, le poids du sulfate n'augmente que d'une fraction entièrement faible ($\frac{1}{200}$ environ de sa valeur) ; il y a simple condensation d'une petite quantité du gaz par la matière pulvérulente ; mais, si l'on vient à chauffer, même faiblement, en un point le tube qui la renferme, l'absorption de l'acide chlorhydrique devient immédiate, elle s'effectue avec dégagement de chaleur, s'ac-

célère si l'on continue à chauffer doucement, et bientôt, si l'on porte un des points du tube à une température voisine de celle à laquelle le chlorure de mercure Hg¸Cl se volatilise, la matière fond en ce point, puis elle se réduit en vapeurs. Celles-ci se condensent sur les portions froides des parois en belles aiguilles blanches, nacrées et brillantes, qui ne ressemblent en rien au sublimé blanc que donne le chlorure de mercure HgCl, chauffé dans les mêmes conditions.

L'absorption de l'acide chlorhydrique se ralentit bientôt, mais des pesées successives de la matière indiquent que celle-ci continue à fixer du gaz acide tant qu'on la chauffe légèrement, car aucune réaction ne se produit à froid. Il ne se forme pas d'eau; mais, aux points trop fortement échauffés, des fumées blanches apparaissent pour se condenser un peu plus loin en ces belles aiguilles, qui peuvent atteindre jusqu'à 1 centimètre de longueur quand on opère sur 4 à 5 grammes de sulfate. Quand la saturation par l'acide chlorhydrique est complète, les cristaux formés présentent la composition suivante :

		Calculé.
SO^3, HgO	80,31	80,21
HCl	19,69	19,79
	100,00	100,00

elle correspond à la formule SO^3HgO,HCl ; on a donc là une combinaison bien définie du sel avec l'acide et dont le point de fusion est très-voisin de celui de volatilisation. Ces cristaux, très-hygrométriques, se dissolvent dans l'eau sans décomposition apparente, c'est-à-dire sans déposer de sous-sulfate de mercure jaune orangé [1]. La matière fondue se prend par le refroidissement en une masse feuilletée; elle

[1] Cela ne prouve en rien, du reste, qu'il n'y ait pas décomposition, le sous-sulfate orangé étant soluble dans les hydracides que la décomposition, si elle a lieu, produit dans la liqueur.

se volatilise entièrement sous l'action de la chaleur sans dégager d'acide chlorhydrique et se transforme tout entière en cristaux.

L'acide bromhydrique, agissant sur le sulfate neutre de mercure, ne l'attaque pas non plus à la température ordinaire, et l'on n'observe ici encore qu'une faible condensation de gaz; mais vient-on à chauffer en un point, la combinaison est immédiate; elle s'effectue avec un dégagement de chaleur tel, qu'au lieu de continuer à chauffer il faut modérer la réaction en maintenant dans l'eau froide le tube où elle s'effectue. La matière se colore très-légèrement en jaune, et, au bout de peu de temps, elle a fixé tout l'acide bromhydrique qu'elle est capable d'absorber et elle cesse d'augmenter de poids sous l'influence du courant gazeux; sa composition est alors représentée par la formule SO^3HgO, HBr, et elle renferme :

		Calculé.
SO^3, HgO........	55,67	55,22
HBr.............	64,43	64,78
	100,00	100,00

Cette combinaison de sulfate et d'acide bromhydrique fond sous l'action de la chaleur, mais avec moins de facilité que le composé correspondant de l'acide chlorhydrique; elle donne un liquide clair, légèrement jaune. Ce liquide bout moins facilement que le SO^3HgO, HCl, en donnant des vapeurs jaunes qui se condensent en un anneau blanc cristallin sur les parois plus froides, pendant que les portions condensées hors du contact des parois retombent en belles paillettes blanches, brillantes et transparentes. Finalement, tout se sublime sans résidu. La matière fondue se prend par le refroidissement en une masse blanche cristalline, constituée par un lacis de fines aiguilles transparentes. Ce composé se dissout aussi dans l'eau sans décomposition apparente, ce qui le distingue immédiatement du sulfate neutre primitif.

Après avoir examiné l'action de ces acides sur le sulfate de mercure, il y avait lieu de rechercher quelle est celle que l'acide sulfurique monohydraté exerce sur les sels haloïdes du mercure, afin de voir si leurs acides se dégagent conformément aux lois de Berthollet, ou bien si l'acide sulfurique s'unit simplement avec eux pour reproduire les sels volatils que nous venons d'obtenir.

Quand on mélange de l'acide sulfurique monohydraté et du chlorure de mercure HgCl, purs, en quantités proportionnelles à leurs équivalents, on n'observe rien à la température ordinaire; mais, dès qu'on chauffe légèrement, tout en agitant le mélange avec une tige de platine, la combinaison s'effectue et la matière se solidifie. Si l'on chauffe un peu plus fort, on voit se produire d'épaisses fumées qui se condensent en aiguilles blanches, dont la composition répond à la formule $HgOSO^3, HCl$. Tout se volatilise sans résidu. Il y a donc union simple entre l'acide sulfurique et le sel de mercure

$$HgCl + SO^3, HO = HgOSO^3, HCl,$$

ou tout au moins il se forme un composé volatil contenant tous les éléments du sel et de l'acide, et qui est précisément celui que l'on obtient dans l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le sulfate de mercure sec. Cette combinaison est très-soluble à chaud dans l'acide sulfurique monohydraté, et une dissolution concentrée à chaud se solidifie en masse quand on la laisse refroidir ; si elle est très-peu concentrée, au contraire, on obtient par le refroidissement de belles aiguilles transparentes, disposées en groupes rayonnés, tout comme lorsqu'elles se produisent par la condensation des vapeurs.

Le composé $HgOSO^3, HCl$ prend, du reste, naissance avec une facilité excessive; si l'on mélange du chlorure de mercure HgCl et de l'acide sulfurique ordinaire, par exemple en parties égales, puis que l'on chauffe, le chlorure

paraît se dissoudre; mais, dès qu'on approche de 300 degrés environ, on voit se dégager des vapeurs blanches qui se déposent en cristaux sur les parois : c'est le composé en question qui s'est dégagé, mais impur, mélangé qu'il est d'eau et d'acide sulfurique entraînés. En chauffant le tube de manière à chasser la majeure partie de cette eau, puis en distillant dans un nouveau tube le produit volatilisé, on obtient le composé $HgOSO^3, HCl$ sensiblement pur.

Les hydracides en dissolution décomposent, d'après Berzélius, le sulfate de mercure, et il se dissout de l'acide sulfurique libre dans la liqueur (t. IV, p. 242). Il est sans doute difficile de savoir comment sont associés entre eux les éléments que la liqueur renferme, mais on trouve, là encore, un moyen facile d'obtenir les mêmes composés volatils.

Le sulfate neutre de mercure se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré, et, si l'on évapore la liqueur à sec, de manière à chasser complétement l'eau et l'excès d'acide, on obtient alors une masse blanche entièrement volatile : c'est le composé $HgOSO^3, HCl$ qui s'est produit dans ces circonstances, et il est parfaitement pur.

L'acide bromhydrique dissous donne exactement de la même manière le composé $HgOSO^3, HBr$.

Ce composé s'obtient encore quand on traite le bromure de mercure HBr par l'acide sulfurique monohydraté; tout se passe exactement comme avec le chlorure; il n'y a rien de particulier à signaler.

L'action de l'acide iodhydrique est différente; un mélange à équivalents égaux d'iodure de mercure HgI et d'acide sulfurique monohydraté ne présente aucune réaction à froid. Quand on chauffe, il y a décomposition partielle, de l'iode se dégage ainsi que de l'iodure de mercure, qui se dépose en cristaux jaunes sur les parois du tube, et l'on obtient du sulfate de mercure [1]; mais on n'observe pas

---

[1] Souville admet l'existence d'un composé $HgOSO^3, 2HgI$ qui se pro-

la formation d'un produit volatil renfermant tous les éléments de l'acide sulfurique et ceux de l'iodure de mercure à la fois.

La dissolution d'acide iodhydrique, même bouillante, ne dissout que peu de sulfate de mercure. L'évaporation à sec laisse une masse jaune hérissée de petits cristaux brillants d'iodure de mercure HgI. Cette masse chauffée dégage de l'iode, puis de l'iodure de mercure, en laissant un résidu fixe. On n'obtient donc pas non plus par ce moyen une combinaison définie entre l'acide iodhydrique et le sel de mercure considéré.

L'acide fluorhydrique concentré et chaud ne dissout que très-peu de sulfate neutre de mercure. Le résidu obtenu après l'évaporation à sec ne dégage que des traces de produit volatil quand on le chauffe; le sulfate de mercure reste inaltéré.

Le cyanure de mercure est sans action, à froid, sur l'acide sulfurique monohydraté, avec lequel on le met en contact. Quand on vient à chauffer, la matière brunit et il se dégage de l'acide cyanhydrique, mais pas de composé volatil.

Le sous-sulfate de mercure $3HgO, SO^3$ va nous permettre de constater des phénomènes très-analogues à ceux auxquels le sulfate neutre a donné lieu. Ce corps, bien desséché et soumis à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique, absorbe ce gaz à la température ordinaire et avec un dégagement considérable de chaleur; le sel jaune orangé se transforme en une masse blanche cristalline, et, si l'on ne prend pas des précautions pour prévenir un échauffement trop considérable, on voit apparaître sur les parois du tube des gouttelettes d'eau qui indiquent un commencement de décomposition. On évite cet accident en main-

duirait dans l'action de l'acide sulfurique sur l'iodure de mercure, et que la chaleur décomposerait, comme l'eau, en sulfate et en iodure (*Journal de Pharmacie*, t. XXVI, p. 475, 1840).

tenant le tube dans l'eau froide, et, quand la matière est saturée d'acide chlorhydrique, elle contient :

		Calculé.
$SO^3, 3HgO$......	76,01	75,63
HCl............	23,99	24,37
	100,00	100,00

composition qui lui assigne la formule $SO^3, 3HgO, 3HCl$. Le sous-sulfate de mercure, comme le sulfate neutre, s'est donc simplement combiné à de l'acide chlorhydrique en en fixant un nombre d'équivalents égal à celui d'oxyde qu'il contient.

Lorsqu'on vient à chauffer progressivement cette combinaison nouvelle, on voit bientôt apparaître sur les parties froides des parois du tube des gouttelettes d'eau. Elles augmentent peu à peu, et, si on les chasse à mesure qu'elles se produisent, il est facile de peser la substance quand elle cesse d'en dégager. A ce moment, on voit se former des fumées blanches qui se déposent sur le tube en un enduit blanc, et qui sont du chlorure de mercure HgCl pur. Le composé $SO^3, 3HgO, 3HCl$ s'est détruit sous l'influence de l'élévation de température, en donnant de l'eau, du chlorure de mercure HgCl et la combinaison de sulfate neutre et d'acide chlorhydrique précédemment étudiée :

$$SO^3, 3HgO, 3HCl = HgOSO^3, HCl + 2HgCl + 2HO.$$

Le poids de l'eau éliminée est d'ailleurs bien celui que l'on calcule à l'aide de cette équation. La matière privée d'eau qui reste dans le tube donne, quand on la chauffe, d'abondantes vapeurs de chlorure de mercure qui se condensent dans les parties froides, et, en chauffant avec précaution, on peut le chasser tout entier, sans fondre le $HgOSO^3, HCl$. Celui-ci reste alors seul au fond du tube, en cristaux bien différents de ceux du chlorure de mer-

cure, et se distinguant des sulfates en ce qu'il est volatil sans aucun résidu.

Il est à remarquer, au sujet du sous-sulfate de mercure, que, lorsqu'on le chauffe pour lui enlever les dernières traces d'eau qu'il peut retenir à titre de matière pulvérulente, on le voit se colorer peu à peu, jusqu'à devenir rouge foncé semblable à l'iodure de mercure ou à l'oxyde rouge calciné. Il reprend, quand il se refroidit, sa couleur rouge orangé ordinaire.

Le sous-sulfate de mercure absorbe immédiatement à froid le gaz acide bromhydrique, et cela avec une élévation considérable de température; ce sel jaune se change en une masse blanche cristallisée, et, comme dans le cas précédent, il faut maintenir le tube plongé dans de l'eau froide pour permettre à la réaction de s'accomplir sans décomposition. Il se forme, dans ces circonstances, une combinaison tout à fait du même ordre que celle qui se produit avec l'acide chlorhydrique; sa formule est $SO^3, 3HgO, 3HBr$, et elle renferme :

		Calculé.
$SO^3, 3HgO$	50,90	50,99
HBr............	49,10	49,01
	100,00	100,00

Lorsqu'on chauffe doucement cette matière, on voit encore apparaître des gouttelettes d'eau, et, quand on a chassé toute celle qui est susceptible de se former, il se produit, lorsqu'on élève davantage la température, des fumées blanches qui se condensent en beaux cristaux et qui sont du bromure de mercure HgBr. Le résidu qui demeure au fond du tube est le composé $HgOSO^3 HBr$, et, comme dans le cas de l'acide chlorhydrique, les 2 équivalents d'oxyde de mercure, qui rendent ce sel basique, se sont décomposés en donnant de l'eau et du bromure de mercure, conformé-

ment à l'équation

$$SO^3, 3HgO, 3HBr = SO^3, HgO, HBr + 2HgBr + 2HO.$$

La quantité d'eau qu'elle indique est exactement celle que l'on dose en pesant la matière avant et après sa production.

Ainsi les composés que donne le sous-sulfate de mercure sé détruisent quand on les chauffe; on observe d'abord un dégagement d'eau, puis formation de vapeur de chlorure ou de bromure de mercure; quant au résidu qui reste au fond du tube, il est constitué par les combinaisons de sel neutre et d'hydracide, et il se volatilise entièrement à son tour quand on le chauffe davantage, si bien qu'il ne reste rien au fond de l'appareil.

Le sous-sulfate de mercure se dissout à chaud dans les dissolutions concentrées des acides chlorhydrique et bromhydrique, et le résultat de l'évaporation à sec est précisément celui que l'on obtenait par l'action du sel sec sur l'hydracide gazeux; la chaleur agit sur lui de la même manière.

On est donc en droit de conclure de ce qui précède que l'action exercée par les hydracides sur les sulfates de protoxyde de mercure ne constitue en rien une exception aux lois de Berthollet; il ne se forme pas d'acide sulfurique libre, mais des combinaisons volatiles de l'hydracide et du sel; cela se produit de quelque manière que l'on opère, et l'eau ne paraît jouer aucun rôle. Quelle que soit la façon dont on met en présence les éléments des acides chlorhydrique et bromhydrique et ceux des sulfates de protoxyde de mercure, ces éléments s'unissent tous ensemble, pour produire les combinaisons volatiles dont les propriétés principales viennent d'être sommairement exposées.

SUR LA FORMATION THERMIQUE DES COMBINAISONS DE L'OXYDE DE CARBONE AVEC LES ÉLÉMENTS;

Par M. BERTHELOT.

1. L'oxyde de carbone se combine aux éléments à la façon de l'hydrogène, en donnant naissance à un oxyde, l'acide carbonique; à un chlorure, l'oxychlorure de carbone; à un sulfure, l'oxysulfure de carbone, etc. : propriétés qui l'ont fait quelquefois assimiler à un radical composé, désigné sous le nom de *carbonyle*. Sans attacher plus d'importance qu'il ne convient à cette assimilation, il m'a paru intéressant d'examiner la chaleur dégagée dans ces diverses combinaisons.

2. *Chlore.* — Le gaz chloroxycarbonique a été absorbé par une solution étendue de potasse, contenue dans une fiole calorimétrique [1]; on a mesuré la chaleur dégagée, puis dosé le chlore fixé dans la liqueur. Les poids du composé absorbé par la potasse, dans quatre essais, ont été ainsi trouvés : $1^{gr},154$; $1^{gr},131$; $1^{gr},739$; $1^{gr},192$.

La chaleur dégagée a été trouvée, par quatre essais concordants, vers 20 degrés, pour $COCl = 49^{gr},5 : +51^{Cal},6$;

D'où l'on déduit :

	Cal
$COCl$ gaz $+ HO +$ eau $= CO^2$ dissous $+ HCl$ dissous.	$+32,3$
C (diamant) $+ O + Cl = COCl$ gaz..............	$+22,3$
Ou pour $C^2 + O^2 + Cl^2$........................	$+44,6$
$CO + Cl = COCl$: $+9,4$; ou $C^2O^2 + Cl^2$.........	$+18,8$

J'aurais désiré joindre à ce résultat la chaleur de formation du bromoxyde de carbone, dont l'existence a été annoncée il y a quelques années ; mais il m'a été impossible d'obtenir la moindre trace de ce composé, en exposant au

(1) Sur cet appareil, *voir* ce Recueil, 5e série, t. X, p. 455 et 457.

soleil un mélange de brome et d'oxyde de carbone, soit pendant quelques heures, soit même pendant quelques mois (1).

3. *Soufre*. — On opère de même l'absorption de l'oxysulfure de carbone gazeux par la potasse, avec la précaution de remplir à l'avance la fiole calorimétrique avec de l'azote et de la balayer à la fin avec le même gaz ; précaution sans laquelle, d'une part, l'oxygène de l'air peut intervenir, et, d'autre part, la réaction de l'alcali sur le gaz supérieur se prolonge indéfiniment. Mais, en opérant ainsi, avec le concours d'une bonne agitation, l'absorption s'effectue bien, quoique lentement (15 à 20 minutes), et l'expérience se termine nettement.

On a admis dans les calculs que l'oxysulfure de carbone était changé par la potasse en carbonate et sulfure :

$$COS + 2KO = CO^3K + KS.$$

La réalité de cette réaction a été démontrée par deux vérifications thermiques : la première consiste à ajouter dans la liqueur, aussitôt après la réaction, une proportion équivalente d'acide acétique et à mesurer la chaleur dégagée. On déduit de ce nombre la chaleur dégagée par la réaction de la potasse étendue sur les produits dérivés de l'oxysulfure. Ces essais ont donné + 13,6 et + 14,0, moyenne $+ 13^{Cal},9$: ce qui est précisément la somme $(10,1 + 3^{Cal},8)$

(1) Dans un ballon plein d'oxyde de carbone sec et pur, on place une ampoule scellée, renfermant un poids de brome pur et sec, équivalant à la moitié de l'oxyde de carbone environ. On ferme le ballon à la lampe, puis on brise l'ampoule. Même après plusieurs mois d'exposition au soleil, on observe, en ouvrant le ballon, un accroissement de tension, précisément égal à la tension de la vapeur du brome, à la même température. En agitant avec du mercure, on retrouve précisément le volume initial d'oxyde de carbone. Ces résultats sont nets et faciles à constater. Les observations de M. Schiel, qui avait cru observer des indices de combinaison (1863), doivent être explicables par la présence de l'eau ou de quelque impureté dans le brome.

des chaleurs de neutralisation de l'acide carbonique dissous et de l'acide sulfhydrique dissous par la potasse.

Pour plus de certitude, on a ajouté à la liqueur précédente une solution étendue d'acétate de plomb, afin de changer l'hydrogène sulfuré supposé en sulfure de plomb, et l'on a mesuré la chaleur dégagée : on a trouvé $+6^{Cal},8$ dans les deux essais, c'est-à-dire exactement la différence (13,3 — 6,5) entre la chaleur de formation de l'acétate de plomb, + 6,5, et celle du sulfure de plomb, + 13,3, au moyen de l'oxyde de plomb. Cette dernière vérification est tout à fait décisive.

Le poids de l'oxysulfure absorbé se calcule en déterminant sur une partie de la liqueur, additionnée d'acide acétique et diluée, la dose de l'hydrogène sulfuré, au moyen d'une solution titrée d'iode. Dans trois essais, ce poids a été trouvé : $0^{gr},524$; 0,592 ; 0,548.

Les chaleurs dégagées par la réaction du gaz oxysulfure de carbone sur la potasse étaient : + 24,22 ; + 23,90 ; + 24,01 ; moyenne : $+24^{Cal},04$.

D'où l'on déduit :

	Cal
COS gaz + HO + eau = CO^2 dissous + HS dissous...	+ 10,1
C (diamant) + O + S solide = COS gaz + 9,8 ; pour	
$C^2 + O^2 + S^2$	+ 19,6
CO + S solide = COS gaz....................	— 3,1
CO + S gaz = COS gaz — 1,8 ; pour $C^2O^2 + S^2$ gaz...	— 3,6

Le dernier nombre est négatif ; ce qui répond à la faible stabilité de l'oxysulfure de carbone.

Sa transformation en sulfure de carbone et acide carbonique

	Cal
$2C^2O^2S^2 = C^2S^4 + C^2O^4$, dégagerait, à la température ordinaire, environ..........................	+ 40,0

On sait que cette réaction a lieu aisément au rouge.

4. Comparons maintenant la combinaison de l'oxyde de carbone et de l'*oxygène* avec les précédentes.

La combustion de l'oxyde de carbone

$C^2O^2 + O^2 = C^2O^4$ dégage, d'après mes expériences (¹) + 68^{Cal},2

On a dès lors :

$C^2O^2 + O^2$....	+68^{Cal},2	$H^2 + O^2$	$= H^2O^2$ gaz..	+59^{Cal},0
$C^2O^2 + S^2$ gaz.	− 3,6	$H^2 + S^2$ gaz	$= H^2S^2$.....	+ 7,2
$C^2O^2 + Cl^2$....	+ 18,8	$H^2 + Cl^2$	$= H^2Cl^2$.....	+44,0

L'ordre relatif des dégagements thermique est le même, mais non leur grandeur absolue, non plus que celle de leurs différences. Les chaleurs dégagées par les combinaisons chlorurées et sulfurées de l'oxyde de carbone sont moindres que par celles de l'hydrogène (²); ce qui répond à leur moindre stabilité.

DIVERSES DÉTERMINATIONS THERMIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

Acide borique. — J'ai trouvé :

$BO^3, 3HO$ (62gr) + 200H^2O^2 à 14°,7.....	−4^{Cal},90	
» » à 12°,5.....	−4,73	
Moyenne.....	−4,81	à 13°,6.

Le même acide cristallisé dissous à 13°,5 dans NaO (1 éq = 2 lit), en proportion équivalente, a dégagé.. + 5^{Cal},3

Ce qui ferait pour l'acide dissous à l'avance....... + 10,10

valeur concordant avec mes expériences et celles de M. Thomsen sur la chaleur de neutralisation de l'acide borique par la soude, dans les mêmes rapports d'équivalence et de concentration.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII, p. 13.

(²) La condensation de l'oxychlorure de carbone est double d'ailleurs de celle de l'acide chlorhydrique; ce qui tend encore à exagérer l'écart thermique entre les chaleurs de formation des deux composés.

D'autre part,

BO^3 anhydre dissous dans NaO ($1^{éq} = 4^{lit}$), en proportion équivalente, a dégagé à 13°,5 .... $+13^{Cal},73$

Pour vérifier si l'acide borique atteint immédiatement dans ces circonstances son état définitif, sans offrir quelque condition intermédiaire, analogue à celle de l'acide métaphosphorique, j'ai ajouté aussitôt à la liqueur 1 équivalent d'acide chlorhydrique. La différence entre l'effet thermique observé et la chaleur de formation du chlorure de sodium a donné, pour la chaleur de formation du borate de soude, + 10,09; valeur exactement concordante avec les précédentes. Rien n'indique donc l'existence de l'état supposé, dans les conditions de mes expériences.

On tire des nombres précédents :

$BO^3 + 3HO$ liquide $= BO^3, 3HO$ cristallisé . . $+8^{Cal},4$
$BO^3 + 3HO$ solide $= BO^3, 3HO$ cristallisé :
$+6,3$, soit .... $+2,1$ pour HO

valeurs intermédiaires entre les chaleurs d'hydratation des acides sulfurique solide (+ 9,9), ou phosphorique ($+4,7 \times 3$), et celles des acides azotique solide (+ 1,1) ou iodique (+ 0,8) ; toujours au moyen de l'eau supposée solide.

2. *Chromate de soude.* — J'ai trouvé :

		Cal
CrO^4Na	séché dans le vide à froid (1 partie + 40 à 80 parties d'eau) à 10°,5, dégage. + 1,08 et	+ 1,06
»	séché à l'étuve à 150 degrés.............	+ 1,20
»	fondu au rouge.....................	+ 1,68

mais ce dernier échantillon offrait des indices de décomposition.

		Cal
$CrO^4Na, 4HO$	(1 part. dans 50 part. d'eau) à 11 deg.	— 3,81
»	autre préparation................	— 3,78
$CrO^4Na, 10HO$	solide (1 partie dans 40 parties d'eau), à 10°,5.	— 7,90
Le même composé liquide, à l'état de surfusion		— 1,745

Chaleur spécifique de cet hydrate fondu : 0,68 entre 48°,5 et 10°,5 ; soit pour 1 équivalent, chaleur moléculaire : 115,7 ; valeur supérieure d'un peu plus de moitié à la chaleur spécifique moléculaire du sel solide (72 environ, d'après le calcul théorique).

On tire de ces nombres :

La combinaison avec l'eau

$CrO^4Na + 4HO$ liquide, dégage..	$+\overset{Cal}{4,9}$;	Eau solide.. $+\overset{Cal}{2,0}$
$CrO^4Na + 10HO$ liquide, dégage..	$+9,0$;	Eau solide.. $+1,9$

On voit que la chaleur de formation du deuxième hydrate au moyen du premier et de l'eau est égale sensiblement à la chaleur de fusion de l'eau.

La chaleur de fusion de $CrO^4Na, 10HO$ à 10°,5 est égale à $+6^{Cal},16$; elle s'élèverait à $+6,70$ à 23 degrés, température de la fusion normale ; elle est moindre que celle de l'eau contenue dans le sel ($+7,15$).

3. *Biacétate de soude.*

$C^4H^4O^4, C^4H^3NaO^4$ (1 partie + 50 parties d'eau) à 23 degrés, dégage........................ $+1^{Cal},87$

d'où résulte

$C^4H^4O^4$ liquide $+ C^4H^3NaO^4$ dégage....	$+\overset{Cal}{2,6}$
$C^4H^4O^4$ solide $+ C^4H^3NaO^4$ dégage....	$+0,1$

La dernière quantité est fort inférieure à la chaleur de formation du triacétate : $+5^{Cal},5$; ce qui explique la tendance plus grande de ce dernier à prendre naissance.

Je rappellerai ici l'étude thermique que j'ai faite de ce triacétate : $C^4H^3NaO^4, 2C^4H^4O^4$ [1].

4. *Phosphates terreux.* — J'ai déterminé la chaleur dégagée par l'union de l'acide phosphorique dissous et des

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 475 et 528. Ce corps, formé avec l'acide liquide, dégage $+9^{Cal},7$; l'acide étant solide : $+5,5$.

trois bases terreuses, dissoutes et ajoutées par équivalents successifs :

PO^8H^3 ($1^{éq} = 6^{lit}$), à 16 degrés,

	Cal
+ CaO dissoute	+ 14,8
+ 2CaO dissoute	+ 24,5
+ 3CaO dissoute	+ 29,2 à 30,4
4e et 5e CaO ajoutés	+ 0,6 env.?
+ SrO diss.	+ 15,05
+ 2SrO diss.	+ 25,3
+ 3SrO diss.	+ 30,3
4e et 5e SrO ajoutée	+ 0,7 env.
+ BaO diss	+ 15,0 (1)
+ 2BaO diss	+ 25,4
+ 3BaO diss	+ 30,4
4e et 5e BaO diss	+ 0,6 env.

Ces nombres suivent une progression décroissante : ils sont analogues pour les trois alcalis terreux, mais un peu moindres que pour la potasse et la soude, à partir de 2 et surtout de 3 équivalents.

M. Joly a fait, dans mon laboratoire, une étude approfondie de ces réactions et reconnu que les phosphates terreux précipités ne tardent pas à fixer de l'eau et à devenir cristallins, non sans de nouveaux dégagements de chaleur, phénomènes qui jouent un rôle important dans les doubles décompositions; il publiera prochainement ses recherches.

5. *Hydrate de chloral.* — J'ai montré que la chaleur de dissolution des sels change continuellement de grandeur avec la température et que ce changement peut s'étendre au signe même du phénomène (2). Voici quelques nouveaux faits à l'appui de ces relations. Il s'agit de l'hy-

(1) Ces nombres doivent être substitués à ceux que nous avons publiés avec M. Louguinine sur la formation des phosphates de baryte (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 33), lesquels ont été altérés, à l'exception des deux premiers, par des fautes de calcul.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 22, 25, 28 et suivantes.

drate de chloral. D'après mes mesures anciennes ([1]), la chaleur de dissolution de 1 molécule de ce corps, soit

$$165^{gr},5 = C^4HCl^3O^2, H^2O^2$$

dans quatre-vingts fois son poids d'eau, donne lieu, à la température t, à une variation de $-0,09(t-13)^{Cal}$.

Au-dessus de 13 degrés, il y a donc absorption de chaleur; ce qui est conforme à mes expériences déjà publiées. Mais, au-dessous de 13 degrés, il doit y avoir au contraire dégagement de chaleur; c'est ce que j'ai vérifié récemment.

J'ai trouvé, à $+8°$: $+0^{Cal},33$; la limite d'erreur possible était $\pm 0,07$. La formule précédente indiquerait $+0,45$; l'écart maximum des erreurs, $\pm 0,14$, ne surpasse pas celui des observations $(-0,12)$.

On ne saurait attendre plus de concordance avec un corps tel que l'hydrate de chloral, dont l'état physique varie suivant la durée de sa conservation ([2]).

Le fait même du dégagement de chaleur, c'est-à-dire le renversement du signe thermique de la dissolution suivant la température, n'est donc pas douteux pour l'hydrate de chloral, pas plus que pour les sels minéraux que j'ai cités ailleurs. Seulement, dans le cas des sels, la marche du phénomène est opposée : le sulfate de soude, par exemple, dégage de la chaleur en se dissolvant dans une grande quantité d'eau, à toute température supérieure à $+7°$; et il en absorbe à toute température moindre. Une telle opposition répond à une relation inverse entre les chaleurs spécifiques : celle des dissolutions de sulfate de soude était moindre que la somme des chaleurs spécifiques de l'eau et du sel solide; tandis que celle des dissolutions d'hydrate de chloral l'emporte sur la somme des chaleurs spécifiques de l'eau et du corps solide.

Il résulte des nombres ci-dessus que la chaleur spécifique d'une dissolution formée de 80 parties d'eau et 1 partie

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 541.

([2]) *Id.*, 5e série, t. XII, p. 564.

d'hydrate de chloral, soit $C^4HCl^3O^2, H^2O^2 + 736H^2O^2$, est égale à 0,9944.

SUR LA FORMATION DES ÉTHERS D'HYDRACIDES DANS L'ÉTAT GAZEUX;

PAR M. BERTHELOT.

La chaleur de combinaison rapportée à l'état gazeux fournissant un terme de comparaison des plus nets pour l'étude des réactions chimiques, je crois devoir donner quelques déterminations nouvelles, destinées à permettre de calculer la chaleur dégagée par les produits gazeux de l'union des carbures d'hydrogène avec les corps halogènes et avec les hydracides.

Voici ces nombres :

1. *Bromure d'éthylène,* $C^4H^4Br^2$:

Chaleur spécifique, 0,183..................	entre 95° et 8°
Soit, pour le poids moléculaire 188gr........	34,3
Chaleur de vaporis. (deux essais) : 8Cal,23 pour.	188gr

J'avais trouvé précédemment (¹) :

$$C^4H^4 \text{ gaz} + Br^2 \text{liq} = C^4H^4Br^2 \text{ liq. dégage.} \quad +29^{Cal},3$$

D'après les données précédentes, combinées avec les chaleurs spécifiques de l'éthylène et du brome (liquide et gazeux), on aura, vers 132 degrés :

$$C^4H^4 \text{ gaz} + Br^2 \text{ gaz} = C^4H^4Br^2 \text{ gaz} \ldots\ldots \quad +27^{Cal},2$$

2. *Éther bromhydrique,* C^4H^5Br :

Chaleur de vaporisation (quatre essais).... $6^{Cal},72$ pour 109^{gr}

3. *Chlorhydrate d'amylène,* $C^{10}H^{10}, HCl$:

Chaleur spécifique, 0,40............	entre 86° et 10°
Soit, pour le poids moléculaire 106gr,5.	42,6
Chaleur de vaporisation (un seul essai).	6Cal,0 pour 106gr,5

(¹) Ce Recueil, 5e série, t. IX, p. 296.

4. *Bromhydrate d'amylène,* $C^{10}H^{10}, HBr$:

Chaleur spécifique, 0,287.......... entre 87° et 12°
Soit, pour le poids moléculaire 151gr. 43,3
Chaleur de vaporisation (deux essais). 7^{Cal},30 pour 151gr

5. *Iodhydrate d'amylène,* $C^{10}H^{10}, HI$:

Chaleur spécifique : 0,219......... entre 97° et 11°
Soit, pour le poids moléculaire 198gr. 43,4
Chaleur de vaporisation .... 9^{Cal},4

Ce nombre est probablement trop fort, attendu que l'iodhydrate se dissocie en partie pendant la distillation.

Les chaleurs spécifiques moléculaires moyennes de ces trois éthers sont à peu près les mêmes.

D'après mes données antérieures ([1]) et les chiffres ci-dessus ([2]), on aura :

	Cal
$C^{10}H^{10}$ gaz + H Cl gaz = $C^{10}H^{10}$HCl gaz.....	+ 16,9
$C^{10}H^{10}$ gaz + HBr gaz = $C^{10}H^{10}$HBr gaz.....	+ 13,2
$C^{10}H^{10}$ gaz + HI gaz = $C^{10}H^{10}$HI gaz.....	+ 10,6

Ces valeurs vont en décroissant, suivant l'ordre des stabilités relatives. Elles l'emportent, à l'exception de la dernière, sur la chaleur de formation de l'éther acétique gazeux au moyen de l'éthylène et de l'acide acétique gazeux, soit + 11,2 ; mais l'écart est faible.

Signalons encore la relation suivante :

La formation du bromhydrate d'amylène dégage à peu près la moitié de la chaleur produite par la formation du bibromure d'éthylène, soit $13,6 \times 2$; ce qui montre combien les bromures et les bromhydrates de carbures sont voisins par leur chaleur de formation, rapportée au même poids de brome, aussi bien que par leurs autres propriétés et fonctions chimiques.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 295.

([2]) En négligeant l'inégalité possible, mais peu considérable, des chaleurs spécifiques des composants, comparés aux composés.

En admettant que la valeur 13,2 puisse être appliquée à l'union de l'éthylène et du gaz bromhydrique, ce qui est vraisemblable d'après la remarque précédente, on aurait :

$$C^4H^4 + HBr = C^4H^5Br \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots + 13^{Cal},2^*$$

La formation du même éther, dans l'état liquide, dégagerait $+19,9^*$.

A partir de l'alcool liquide (1) et du gaz bromhydrique,

$$C^4H^6O^2 \text{ liq.} + HBr = C^4H^5Br \text{ liq.} + H^2O^2 : +19,9 - 16,9 = +3,0^*.$$

De même la réaction

$$C^4H^4 + HCl = C^4H^5Cl \text{ liquide}$$

doit dégager une quantité voisine de $+23,3^*$.

A partir de l'alcool liquide et du gaz chlorhydrique : $+23,3 - 15,9 = +6,4^*$.

Enfin la réaction : $C^4H^4 + HI = C^4H^5I$ liquide dégagerait environ $+18,1^*$.

A partir de l'alcool liquide et du gaz iodhydrique, $18,1 - 16,9 = +1,2^*$:

Valeurs qui peuvent être employées provisoirement, jusqu'à ce que l'on ait réussi à obtenir des mesures directes.

SUR LA COMPOSITION D'UN CHARBON DÉRIVÉ DE LA CELLULOSE PURE;

PAR M. BERTHELOT.

Ayant eu occasion de voir dans la poudrerie de Toulouse du charbon de fusain, préparé avec les précautions ordinaires, c'est-à-dire à l'abri de l'air et à une température relativement peu élevée, au moyen de jeunes branches dont

(1) J'ai trouvé :

$$C^4H^4 + \text{Eau liq.} = \text{Alcool liquide} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 16,9.$$

l'axe contenait de la moelle en quantité notable, il m'a paru intéressant d'examiner la portion charbonneuse dérivée de cette moelle. En effet, la moelle est constituée par de la cellulose pure, exempte des matières incrustantes que le ligneux renferme toujours. En outre, la situation centrale de la moelle permet à la décomposition pyrogénée de cette substance de s'effectuer en dehors de l'influence de l'air et des gaz formés par réaction secondaire dans les appareils distillatoires. M. Joulin, directeur de la poudrerie de Toulouse, eut l'obligeance de me faire trier les branches carbonisées dont le canal médullaire était le plus volumineux; j'ai extrait, par voie mécanique, le charbon contenu dans ce canal. Il conservait exactement l'aspect et la structure de la moelle primitive, sauf sa couleur, bien entendu.

Pour l'analyser, je l'ai séché à l'étuve à 100 degrés, puis brûlé dans un courant d'oxygène, en achevant la combustion des gaz au moyen d'une colonne d'oxyde de cuivre. J'ai trouvé :

Perte à 100 degrés.................... 9,0

Cette perte est due à de l'eau, condensable sous forme liquide et absorbable par l'acide sulfurique. Cependant il se produit aussi une trace d'acide carbonique, sans doute par oxydation au contact de l'air, ce qui est digne d'intérêt à cause de la température de l'expérience (100°); mais le poids en est inférieur à 1 millième, d'après des mesures directes.

Cendres........................... 3,5

Matière combustible séchée à 100 degrés :

Carbone.........	73,6;	en y ajoutant celui des cendres, 73,9
Hydrogène.....	2,2	
Potassium......	2,1	
Oxygène.......	21,8	

Ces nombres peuvent être représentés par les rapports

suivants : $C^{240}H^{43}KO^{84}$, lesquels exigent :

$$
\begin{aligned}
C &= 73,7 \\
H &= 2,2 \\
K &= 2,0 \\
O &= 22,1
\end{aligned}
$$

Il est bien entendu qu'il ne s'agit pas ici d'une formule proprement dite.

Ces rapports, comparés à ceux qui expriment la composition de la cellulose, $C^{240}H^{200}O^{200}$, montrent que la distillation a enlevé à cette matière non-seulement de l'eau, mais aussi un excès d'hydrogène; ce qui répond à la formation effective du formène, C^2H^4, de l'acétone, $C^6H^6O^2$, et des produits pyrogénés analogues.

Le charbon de cellulose, préparé à température peu élevée, n'est donc pas un simple hydrate de carbone; mais il contient une dose d'oxygène supérieure à celle qui correspondrait à une telle composition.

La proportion même de l'oxygène contenu dans ce charbon, soit 22 centièmes, est très-remarquable, en raison des propriétés physiques de la substance. Il y a là des composés spéciaux, à équivalent très-élevé, mais que leur insolubilité et leur état amorphe empêchent de définir convenablement. J'ai déjà insisté sur l'existence de ces composés humiques et charbonneux formés par la voie des condensations successives, et dont les divers carbones représentent la limite extrême (1).

(1) *Traité de Chimie organique*, p. 384; 1872. — *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 413, et t. IX, p. 475. J'ai également insisté (t. IX, p. 478) sur l'analogie de ces métaux avec les oxydes métalliques obtenus par une calcination plus ou moins intense et qui représentent des produits de condensation successive. M. L. Henry est revenu récemment sur cet ordre de considération.

RECHERCHES SUR L'OZONE ET SUR L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE ;

PAR M. BERTHELOT.

---

1. Voici quelques expériences, choisies parmi celles que j'ai faites dans le cours de mes recherches sur l'acide persulfurique et les acides suroxygénés, expériences dont les résultats m'ont paru dignes d'être signalés.

2. Il s'agit d'abord de la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène : j'ai trouvé que ces deux gaz, mélangés dans la proportion de 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène, ne se combinent pas sous l'influence de l'effluve, même au bout de plusieurs heures, soit dans des tubes de verre concentriques et scellés ([1]), soit dans un tube entouré d'une spirale lamellaire de platine ([2]) et placé sur le mercure; la tension était à peu près, dans mes essais, celle qui développe à travers l'air des étincelles longues de 7 à 8 centimètres, en opérant avec une bobine d'induction munie de condensateur. Nul doute que, en accroissant les tensions progressivement jusqu'au voisinage de celles qui produisent des décharges disruptives, on ne provoquât la formation de l'eau. Mais il m'a paru digne d'intérêt de constater que cette formation n'a pas encore lieu avec des tensions telles que les précédentes, et dans des conditions où la dose d'ozone formée est très-notable.

La résistance de l'hydrogène à la combinaison, dans ces conditions, est d'autant plus remarquable, que ce sont précisément celles où l'oxygène se combine avec les métaux, avec l'acide sulfureux, avec l'acide arsénieux, avec l'iode et même avec l'azote, quoique cette dernière réaction exige des tensions électriques notablement plus fortes que les autres.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 466.
([2]) *Ibid.*, 5e série, t. X, p. 79.

La vapeur d'eau n'est pas davantage décomposée par l'effluve dans ces conditions; l'oxygène ne se combine pas non plus à l'eau pour former l'eau oxygénée.

3. Ces phénomènes contrastent avec ceux que j'ai observés sur l'acide carbonique. En effet, l'oxyde de carbone et l'oxygène, mêlés dans une éprouvette sur le mercure, suivant le rapport de 2 volumes de l'un pour 1 volume de l'autre, se combinent sous l'influence de tensions électriques semblables aux précédentes. Après douze heures, il ne restait plus que 8 centièmes d'oxyde de carbone et 2 centièmes d'oxygène. Une partie de ce dernier avait été absorbée par le mercure, et une portion (5 centièmes environ) de l'oxyde de carbone avait concouru à former le sous-oxyde brun, C^4O^3.

Ce caractère incomplet de la réaction n'est pas moins manifeste en présence d'un excès d'oxygène. Par exemple, en mêlant l'oxyde de carbone et l'oxygène à volumes égaux, toujours sur le mercure, j'ai trouvé après quelques heures : 93 centièmes d'oxyde de carbone changés en acide carbonique, 5 centièmes en sous-oxyde et 2 centièmes inaltérés. Il restait 42 centièmes de l'oxygène libre, renfermant un peu d'ozone. La présence d'un excès d'oxygène ne détermine donc pas la combinaison totale de l'oxyde de carbone.

Réciproquement, elle n'empêche pas la décomposition commençante de l'acide carbonique, comme je m'en suis assuré spécialement. Il y a plus : dans un mélange fait à volumes égaux d'acide carbonique et d'oxygène, j'ai trouvé, après douze heures, dans un système de deux tubes concentriques, 5 centièmes du gaz décomposé en oxyde de carbone et oxygène. Cet oxygène renfermait une très-forte dose d'ozone (ou d'acide percarbonique).

Ces résultats établissent l'existence des deux réactions inverses provoquées par l'effluve et, par conséquent, celle des équilibres chimiques qu'elle détermine; mais il n'a pas été possible de les pousser, de part et d'autre, jusqu'à la même

limite, à cause des réactions secondaires, telles que la formation du sous-oxyde de carbone et l'absorption de l'oxygène par le mercure.

4. La décomposition de l'acide carbonique pur par l'effluve, opérée dans un espace exempt de mercure et de corps oxydables, donne lieu à des phénomènes spéciaux et très-dignes d'intérêt; car ils conduisent à soupçonner l'existence de l'acide percarbonique. En effet, dans une expérience, après douze heures d'effluve agissant sur un gaz renfermé dans l'espace annulaire des tubes concentriques et scellés à la lampe que j'ai coutume d'employer, j'ai trouvé 16 centièmes d'acide carbonique décomposés. Le gaz formé attaquait le mercure et les corps oxydables avec une extrême violence.

Si l'on regardait la partie oxydante de ce gaz comme de l'ozone, la dose de cette substance s'élèverait à 30 centièmes de l'oxygène mis en liberté dans un essai, et jusqu'à 41 centièmes dans un autre essai : doses énormes, très-supérieures à celles qui se produisent avec l'oxygène pur [1].

Il serait fort intéressant d'isoler la matière oxydante formée dans cette réaction. Mais, lorsqu'on essaye d'éliminer l'acide carbonique et l'oxyde de carbone contenus dans le mélange précédent, le gaz oxydant est détruit par les réactifs employés, ce qui ne permet pas de l'isoler. Ce gaz pourrait être également envisagé soit comme de l'oxygène très-riche en ozone, soit comme renfermant une forte dose d'acide percarbonique, C^2O^6; mais je n'ai réussi à découvrir aucun caractère propre à distinguer ce dernier composé de l'ozone mélangé d'acide carbonique.

---

(1) Ces doses se rapportent à l'oxygène produit par la décomposition de l'acide carbonique; lequel oxygène formait seulement 8 centièmes du volume du mélange total dans un essai, 5 centièmes dans l'autre essai.

ÉTUDES NOUVELLES SUR LA COMPOSITION GÉNÉRALE DES VÉGÉTAUX (¹)

AU POINT DE VUE DE L'AZOTE ET DES MATIÈRES MINÉRALES, ET SPÉCIALEMENT DE LA BETTERAVE A SUCRE;

PAR M. H. PELLET,
Chimiste de la Compagnie de Fives-Lille.

PREMIÈRE PARTIE.

1. Les matières minérales sont-elles indispensables a la formation des végétaux? — 2. Les matières minérales contenues dans le sol sont-elles absorbées indistinctement par une même plante?

1. *Les matières minérales sont-elles indispensables à la formation des végétaux?*

Cette question, qui aujourd'hui semble complétement élucidée, a cependant donné lieu à des opinions très-diverses.

Les uns pensaient que l'eau seule était nécessaire aux végétaux et que les matières minérales qu'on rencontrait dans les différents organes des plantes étaient entrées par simple absorption, sans aucune utilité.

De Saussure est le premier qui ait constaté non-seulement que les substances minérales étaient indispensables, mais que des plantes bien différentes, cultivées dans la même terre, ne renferment pas les principes de leurs cendres dans le même rapport (²).

Les expériences faites depuis de Saussure dans un but analogue ont démontré, comme nous devons l'admettre

---

(¹) Mémoires de MM. Champion et Pellet, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* : 1875, 19 avril et 28 juin; 1876, 21 août.

(²) De Saussure, *Recherches chimiques*, p. 283.

aujourd'hui, que *les matières minérales sont indispensables à la formation des végétaux.*

2. *Les matières minérales contenues dans le sol sont-elles absorbées indistinctement par une même plante?*

Cette deuxième question a été longtemps discutée.

Les uns admettent que les cendres d'un même végétal varient surtout suivant le sol et qu'il n'y a rien de régulier dans la composition des matières salines laissées par l'incinération d'un végétal.

D'autres, au contraire, pensent que chaque végétal soutire au sol un ensemble de matières minérales propres à sa constitution spéciale, mais sans se rendre compte entièrement, cependant, de certains faits anomaux qu'on rencontre dans l'analyse des cendres d'un végétal unique cultivé sur des sols diversement fumés.

D'autres enfin admettent un certain choix dans le sol de la part de la plante, mais contestent l'influence heureuse de tel ou tel élément trouvé par l'analyse dans les cendres d'un végétal.

Nous reviendrons ultérieurement sur ces diverses opinions, et nous montrerons que les faits cités à l'appui de chacune d'elles sont parfaitement exacts, mais qu'il y a une explication nette de ces différences par les nouvelles études que nous avons entreprises au sujet de la composition minérale des végétaux, et spécialement de la betterave à sucre.

Pour démontrer d'abord que les plantes choisissent bien ce qui leur est indispensable, nous donnerons l'analyse des cendres de quelques végétaux.

Nous prenons pour cela, non pas la betterave, dans laquelle on rencontre à peu près tous les principaux acides minéraux et les bases, telles que la potasse, la soude, la chaux et la magnésie, mais le blé et le tabac.

En effet, pour le tabac, quel que soit le mode de culture, l'espèce, etc., et la nature des engrais, l'analyse ne révèle que des traces de soude dans les cendres de cette plante.

M. Schlœsing, dans une remarquable étude sur le tabac, a démontré ce fait d'une manière évidente ([1]).

M. Peligot a publié également un travail remarquable sur la composition générale des cendres des végétaux au point de vue de la répartition de la potasse et de la soude. Ce savant est arrivé à conclure que la plupart des végétaux, le blé, la pomme de terre, etc., ne contenaient que des traces de soude, bien que cultivés sur des sols chargés de soude. Mais nous croyons que les résultats les plus concluants sont fournis par les analyses que nous avons faites sur des échantillons de blé cultivé en Angleterre.

En effet, MM. Lawes et Gilbert, deux agronomes éminents, ont entrepris depuis de longues années une série de recherches ayant pour but d'étudier l'influence des engrais sur les végétaux, et dans lesquels se trouve en première ligne le blé. Ces expérimentateurs célèbres ne se sont pas contentés d'une culture suivie de deux ou trois ans dans le même sol, mais ont fait durer les essais pendant vingt ans.

Grâce à leur extrême bienveillance, nous avons pu nous procurer quatre échantillons de blé (grains et paille) représentant la moyenne de quatre parcelles de leurs champs d'expériences, situés à Rothamsted.

Les quatre parcelles, numérotées 11, 12, 13 et 14, avaient reçu chacune pendant vingt années de suite et par hectare les quantités et produits suivants ([2]) :

Numéros.	Sels ammoniacaux.		
11........	448kg	437kg	de superphosphate de chaux;
12........	»	376	de sulfate de soude;
13........	»	224	» de potasse;
14........	»	313	» de magnésie.

([1]) *Le Tabac,* par M. TH. SCHLOESING, p. 33 et 79.

([2]) Pour des renseignements plus complets sur la ferme de Rothamsted, nous renvoyons au Mémoire qu'a publié à ce sujet M. P.-P. DEHÉRAIN, dans le journal « *La Revue scientifique,* » n° 46, p. 1091, 1875.

Chaque parcelle a produit le même volume de grain et sensiblement le même poids de paille.

A la récolte on conservait dans des bocaux spéciaux un échantillon de grain et de paille coupée en petits morceaux.

Les échantillons qui nous ont été remis contenaient un poids égal de grain et de paille de chaque année.

On n'a trouvé que des traces de soude dans chaque analyse.

Ainsi, pendant vingt ans, malgré l'absence de potasse dans les engrais et l'addition continuelle de la soude, cet alcali n'est pas entré dans le blé.

Cette plante ne veut donc pas de soude.

Il résulte donc de ce que nous venons de dire au sujet du tabac et du blé :

Que ces végétaux choisissent dans le sol certaines substances minérales, à l'exclusion presque complète de la soude.

Si la composition des cendres des grains des quatre parcelles a peu varié, le poids direct des cendres pour 100 grammes du végétal normal a peu varié également.

En expérimentant sur divers végétaux, nous avons reconnu que ce fait était vrai en général pour la plante complète. Ces résultats paraissent en contradiction avec diverses observations et expériences de quelques chimistes.

Nous indiquerons les causes qui peuvent influencer les résultats.

Nous voulons parler :

1° Du procédé d'incinération et du mode d'analyse;

2° De l'époque à laquelle on fait l'analyse;

3° Si l'analyse a porté sur une partie du végétal ou sur le végétal complet;

4° Si la végétation était normale au moment de l'analyse;

5° Enfin, de la valeur du végétal.

1° Nous ne nous étendrons pas sur le procédé d'analyse, nous dirons simplement que le dosage des cendres

doit toujours être fait par la méthode qui consiste à carboniser d'abord la plante, à lessiver le résidu et à calciner ensuite la partie insoluble. Les deux parties pesées et réunies donnent le poids des cendres.

Nous pensons qu'il y a lieu dans l'analyse des cendres de supprimer l'acide carbonique, qui ne constitue pas réellement une matière minérale.

2° L'époque à laquelle on fait l'analyse a une très-grande importance. Tous les chimistes ont remarqué combien est différente la composition des végétaux suivant les époques. Par conséquent, nous croyons donc dire que les essais comparatifs doivent être faits sur un végétal mûr ou dans le même état de développement.

Nous dirons cependant qu'il est préférable, pour connaître les besoins d'une plante, de s'en tenir au végétal mûr.

3° Pour déduire ce qu'il était utile de restituer au sol ou calculer ce que la plante exportait d'un terrain quelconque, on a souvent eu recours à des chiffres donnant la composition d'une partie du végétal.

Ainsi, pour la betterave, les feuilles ont été négligées la plupart du temps, parce que, disait-on, ces détritus sont laissés au sol, et qu'on n'avait nul besoin d'en tenir compte.

Cette supposition est, croyons-nous, inexacte.

Les feuilles, par leur nature, par leur dispersion sur le sol, ne peuvent donner à une récolte suivante tout ce qu'elles ont prélevé. Les matières minérales qu'elles retiennent ne peuvent être assimilées en quelques mois, mais sont utilisées peu à peu.

D'un autre côté, en ne supposant aucune perte de la part des feuilles, pailles ou fanes, relativement au terrain, on peut être induit en erreur au point de vue de la composition générale du végétal complet.

Nous dirons de suite que, pour certaines plantes, le rôle des feuilles et des pailles est immense, et que, suivant

Nous n'avons pas examiné à ce point de vue le tabac, mais ce qui est vrai pour ce végétal l'est également pour la feuille de betterave, et dans les feuilles de betteraves nous avons eu :

	Pétioles.	Limbes.
Acide carbonique......	22,00	18,30
» sulfurique.......	2,90	11,55
» phosphorique....	2,60	6,00
Chlore...............	15,40	2,10
Potasse.............	38,00	25,05
Soude...............	9,90	10,97
Chaux..............	6,97	11,20
Magnésie...........	5,00	14,10
Silice, fer, etc.........	0,70	1,20
	103,47	100,47
Oxygène à déduire pour le chlore...........	3,47	0,47
	100,00	100,00

Non-seulement la composition des cendres est très-différente, comme on peut le voir dans le tableau ci-dessus, mais la proportion de l'eau, de l'azote, de l'acide nitrique, des cendres, est également variable. Exemple :

		Matière sèche.		Pour 100 gr. mat. sèche.	
	Eau.		Cendres p. 100.	Azote total.	Nitrate de potasse.
Pétioles.	90,8	10,2	21,9	2,35	8,46
Limbes.	83,54	16,46	24,5	4,02	1,10

D'un autre côté, lorsque le poids des cendres pour 100 de matière sèche de plusieurs tabacs n'est pas très-rapproché, on constate dans les cendres des différences notables au point de vue de la quantité de divers alcalis, tels que la potasse et la chaux principalement. Nous expliquerons plus loin pourquoi ces différences.

Si pour le blé et la feuille sèche de tabac on a trouvé

des poids sensiblement constants de cendres, il n'en est pas de même pour la betterave.

Dans ce végétal, au contraire, le poids des cendres de la racine varie considérablement, ainsi que dans les feuilles.

On pensait dès lors que certaines plantes choisissaient bien les éléments minéraux en quantité et en nature, mais que pour d'autres, la betterave en particulier, on devait admettre une composition diverse, variant avec la nature du sol, ce végétal, tout en étant normal, paraissant utiliser les principes minéraux dans des limites de poids assez larges.

Mais, en examinant de plus près la composition générale du végétal complet, on a reconnu que ces anomalies disparaissaient et qu'il fallait rapporter le poids total des cendres à une quantité déterminée d'un produit spécial, surtout celui pour lequel la plante est cultivée.

Pour la betterave, par exemple, ce sera le sucre; pour le blé, l'amidon, etc.

Sur la différence de poids et de composition des cendres d'un même végétal cultivé dans diverses conditions.

Si certaines plantes, comme le blé, varient peu au point de vue de la composition de leurs cendres, le tabac, la betterave, au contraire, présentent des différences considérables.

Pour le tabac, par exemple, le dosage des alcalis nous a donné (¹):

	Brésil.		Lot.	
	I.	II.	I.	II.
Chaux......	15,0	20,8	28,1	27,20
Potasse.....	47,1	38,1	19,5	21,50
Magnésie....	8,4	7,95	8,1	7,96

M. Joulie a obtenu sur des cendres de betteraves cultivées

(¹) Mémoires de MM. Champion et Pellet.

à l'aide de divers engrais les résultats suivants, rapportés à 100 grammes des alcalis contenus dans la betterave [1] :

	Parcelles.		
	III.	IV.	XII.
Potasse	72,8	40,1	65,0
Soude	12,5	39,3	17,0
Chaux	9,2	12,8	10,0
Magnésie	5,5	7,8	8,0

On voit que les différences ont surtout porté entre la soude et la potasse. Ainsi le n° III renferme près de 6 de potasse contre 1 de soude, tandis que le n° IV contient ces deux alcalis à peu près dans la même proportion.

Dans le n° XII, la potasse est près de quatre fois le poids de la soude.

Les betteraves de chacune de ces parcelles étaient non-seulement normales, puisqu'elles contenaient de 11,06 à 12,52 de sucre pour 100 grammes de betteraves, mais encore la récolte a été suffisante. Elle a varié de 31 500 à 40 250 kilogrammes à l'hectare.

Quant au poids de cendres récoltées par hectare pour un même poids de racines, les auteurs ont produit des chiffres présentant entre eux de très-grands écarts. On a trouvé depuis 150 à 200 kilogrammes, jusqu'à plus de 400 kilogrammes.

Boussingault a donné $9^{kg},9$ de cendres totales pour 100 kilogrammes de betteraves. Griepenkerl, seulement 7,7, et Karmrodt est descendu jusqu'à 6,4.

Ces énormes différences tiennent, pour la plupart, à la quantité d'eau qui n'est pas en même proportion dans la betterave, puis aussi à ce que l'analyse ne portait que sur une partie du végétal, les feuilles étant mises de côté.

---

(1) Joulie, *Études nouvelles sur la culture de la betterave et les engrais chimiques*, p. 16-17.

Mais les écarts deviennent bien moins considérables lorsqu'on rapporte le poids des cendres totales (non pas des racines seulement, mais des feuilles comprises) à un des éléments utiles formés, le *sucre*, par exemple, pour la betterave.

Mais, avant d'entreprendre la deuxième Partie de notre Mémoire, nous devons résumer ce qui ressort des lignes précédentes :

1° Les matières minérales sont indispensables à la formation des végétaux.

2° Dans certaines plantes ou parties de plantes, le poids des cendres et leur composition varient peu, quel que soit le terrain sur lequel on les a cultivées.

On en conclut que ces plantes choisissent dans le sol ce qui leur est nécessaire non-seulement en poids, mais encore dans une certaine relation.

3° Enfin, pour d'autres végétaux au contraire, jusqu'ici on n'a pu remarquer une certaine fixité ni dans leur composition minérale ni dans le poids des cendres pour 100 grammes de matière normale ou sèche.

Ceci semble condamner les auteurs voulant que dans un végétal on constate l'uniformité de composition et même de poids des substances minérales, quel que soit le terrain sur lequel la plante a été cultivée, et cela pour toutes sortes de plantes.

Dans notre deuxième Partie, nous allons essayer de démontrer d'où proviennent ces anomalies.

DEUXIÈME PARTIE.

1. CONSTANCE DE POIDS ET DE COMPOSITION DES CENDRES DES VÉGÉTAUX RAPPORTÉES A UNE MATIÈRE DONNÉE. — 2. SUBSTITUTION DES ALCALIS ENTRE EUX; ÉQUIVALENCE.

1. *Constance de poids et de composition des cendres des végétaux rapportées à une matière donnée.*

Les études nouvelles que nous avons entreprises pour

savoir si réellement un végétal avait besoin d'une composition minérale définie ont été faites sur la betterave à sucre particulièrement; mais les calculs trouvés, appliqués à d'autres végétaux, ont été exacts. Il n'est donc pas douteux que ce que nous allons démontrer s'applique à tous les végétaux. Si nous examinons les quantités de matière enlevée par 30 000 kilogrammes de betteraves récoltées dans divers pays, on constate que le poids total des cendres (racines et feuilles) varie de 150 à 400 kilogrammes. Mais déjà pour un même pays les différences deviennent moins grandes, par suite d'une sorte de fixité dans la richesse en sucre des racines récoltées. Pour l'Allemagne, divers auteurs ont indiqué 355 à 398 kilogrammes. De suite nous avons pensé que peut-être les résultats observés ne provenaient que de la différence de richesse des betteraves, et nous avons continué nos essais, en rapportant chaque somme des cendres à un poids donné de sucre, soit 100 kilogrammes. Nous sommes arrivé à démontrer ainsi que :

Quelle que soit la betterave, 100 *kilogrammes de sucre emportaient, dans le végétal complet, un poids sensiblement constant de matières minérales.*

Les résultats d'un grand nombre d'analyses que nous avons faites, et surtout les chiffres publiés sur la composition des cendres de feuilles et de betteraves, soit en France, soit en Allemagne, nous ont permis de déduire que le poids de matière minérale nécessaire à la formation de 100 kilogrammes de sucre était de 17 à 19 kilogrammes.

Ainsi, prenons à la maturité une certaine quantité de betteraves complètes (avec les feuilles), en ayant soin d'y joindre les feuilles plus ou moins sèches qu'on peut récolter autour de chaque plant, puis déterminons le poids des cendres dans les feuilles et dans les racines pour 100 grammes de matière normale.

En multipliant ces deux chiffres par le poids total respectif des feuilles et des racines, et en divisant par la quan-

tité totale de sucre contenue dans la racine, on obtiendra un nombre se rapprochant de 18 kilogrammes (y compris l'acide carbonique). Lorsqu'on ne tient pas compte de l'acide carbonique, et c'est ce qui doit toujours être, le nombre descend à 12 ou 14 kilogrammes.

Nous citerons un exemple de notre manière de calculer, en prenant les résultats obtenus par M. Barbet.

Sur 1 hectare, ce chimiste avait observé un rendement de :

Feuilles... 40000^{kg}
Racines... 60000, contenant 10,22 pour 100 de sucre

d'où

Sucre total.... 6132^{kg}.

La quantité de cendres pour 100^{gr} de feuilles était... $1^{gr},50$
» » » de racines » ... 0 , 88

1° d'où

$$\frac{1,50 \times 40000}{100} = 600^{kg};$$

2° d'où

$$\frac{0,88 \times 60000}{100} = 528$$

Total des cendres.... 1128

d'où

Si 6132^{kg} de sucre ont prélevé 1128^{kg} de cendres,
100 » » $x = 18^{kg},3$

Nous disons de prendre les racines à la maturité, car les résultats sont autres si le végétal est pris à la moitié ou aux deux tiers de son développement.

En général, la quantité de cendres pour 100 kilogrammes de sucre est en raison inverse de la maturité.

La betterave bonne à récolter, renfermant au mois d'octobre 18 kilogrammes de cendres environ pour 100 kilogrammes de sucre, contenait, vers la fin d'août, un chiffre plus élevé pouvant aller jusqu'à 22 et 25 kilogrammes.

La betterave, avant de former tout le sucre dont elle est capable, fabrique, pour ainsi dire, les cellules qui, plus tard, recevront ce sucre, et la maturité arrivera lorsque le développement des tissus aura cessé et que les feuilles continueront encore quelques jours leur fonction productrice du sucre ([1]).

La betterave sera entièrement mûre lorsque la fonction productrice des feuilles sera terminée à son tour.

Or, pendant ce développement des tissus cellulaires, il y a emmagasinement, pour ainsi dire, des substances minérales et azotées qui passeront ultérieurement dans les feuilles ou serviront à la nutrition des racines et des feuilles pendant que le sucre viendra se loger dans les cellules.

On déduit de suite l'importance de nos observations; c'est que, pour la production du sucre total à l'hectare, on doit observer les conditions ci-dessous :

Bonne graine.

Mettre ou qu'il y ait dans le sol suffisamment de substances minérales pour la production d'un poids donné de sucre, et que la plante pourra s'assimiler cette quantité pendant la durée de la végétation.

Avec notre théorie basée sur les faits, il est donc facile de concevoir la possibilité de produire 10 000 kilogrammes de sucre à l'hectare enlevant 1300 à 1400 kilogrammes de matière minérale (sans acide carbonique).

Il suffit de produire 80 000 pieds de racines pesant 1 kilogramme avec une richesse de 12,5 pour 100. Les chiffres que nous donnons ne sont pas exagérés. Mais, lorsque l'on essaye la culture de racines à 15 et 16 pour 100, on dit qu'elles ne rendent pas. Cela est naturel; la quantité totale de matières minérales absorbables en six mois est insuffisante.

([1]) DUBRUNFAUT, *Le Sucre*, p. 267.

On a bien serré, mais avec le manque de substances salines on observe que le nombre de pieds, qui était de 60 à 70 000 à la plantation, est descendu à 25 et 30 000. En résumé, on a des betteraves plus riches, mais souvent on a moins de poids, et le total du sucre à l'hectare est proportionnel au poids total des cendres enlevées.

A la Guadeloupe, du reste, certains planteurs comptent la somme d'engrais à mettre, non pas par pieds de canne, mais par *livres de sucre à récolter* par hectare. On savait bien déjà, pour la betterave seule, qu'il y avait une certaine relation entre les sels et le sucre, mais cette relation était précisément opposée à celle que nous soutenons pour le végétal complet.

En effet, on a observé que, en général, le poids des cendres dans les jus de betteraves était en raison inverse de la quantité de sucre.

Mais ce qui paraît vrai pour la racine ne l'est plus pour les feuilles. Au contraire, plus la racine est riche, plus il y a de matières minérales dans les feuilles. On a constaté, en outre, que les betteraves riches avaient toujours, en général :

1° Un grand nombre de feuilles (divers);

2° Beaucoup de feuilles en poids pour 100 kilogrammes de racines (Champion et Pellet, Viollette, Corenwinder);

3° Des feuilles très-larges (Corenwinder).

On voit donc que, si les sels diminuent dans la racine riche, ils ont augmenté dans les feuilles, et que, en somme, *l'épuisement du sol est proportionnel à la quantité de sucre total produit à l'hectare,* et *non* au poids de la récolte.

Quelquefois certaines racines très-sucrées paraissent avoir moins de feuilles en nombre, en surface et en poids que d'autres moins riches en sucre; mais, à l'analyse, on constate une quantité plus élevée de cendres dans les premières que dans les deuxièmes.

Si l'épuisement du sol, pendant la végétation, est proportionnel à la quantité de sucre formée, il n'en est plus de même à la récolte.

En effet, à la récolte, les betteraves riches enlèvent au sol seulement 5, 6 ou 7 de cendres pour 100 de sucre, soit 12 à 13 kilogrammes de cendres laissées dans les feuilles et sur le terrain, tandis que les racines pauvres exporteront 8, 9, 10 et même 12 kilogrammes de cendres pour 100 kilogrammes de sucre ([1]).

C'est ce qui fait dire que *proportionnellement la betterave riche épuise moins le sol que la betterave pauvre;* mais il n'en faut pas moins que, avant la plantation, le sol soit fortement fumé (engrais complet), pour pouvoir produire qualité et quantité. La dépense d'engrais est donc, à ce moment, proportionnelle à la quantité de sucre à produire.

Lorsqu'on a fait quelques essais relatifs aux conclusions que nous venons d'exposer, on n'a pas toujours obtenu des chiffres constants.

C'est-à-dire que 100 kilogrammes de sucre, à l'état de végétal complet, ont absorbé plus ou moins de 12 à 13 kilogrammes de cendres (sans acide carbonique).

Dans le Chapitre suivant, nous allons démontrer pourquoi.

Cependant il peut y avoir quelques causes d'erreur et que nous pouvons éliminer. Par exemple, si l'on répète nos expériences sur des racines venues sur un terrain saturé de divers sels, la plante pourra absorber ces sels en quantités plus ou moins grandes. Ces sels ne doivent pas être considérés comme faisant partie de la constitution intime de la plante, mais comme *matières minérales accidentelles*. On observe surtout cette absorption lorsque le sol contient un excès de sels de soude, de potasse principalement. Au

---

([1]) Cendres carbonatées.

contraire, quand le phosphate de chaux est en grande quantité, il n'est pas absorbé sensiblement.

Substitution équivalente des alcalis dans la betterave.

Étant admis que la soude peut remplacer la potasse et réciproquement, nous avons cherché si ce remplacement pouvait avoir lieu *poids pour poids* ou *équivalent par équivalent*.

Nos résultats ont démontré que ce remplacement avait lieu *par équivalent*.

C'est-à-dire que, lors de la formation des sels organiques, si la potasse fait défaut, elle sera remplacée par de la soude, et, d'après la Table ordinaire des équivalents, 47 *grammes* de potasse seront remplacés par 31 *grammes* de soude. On voit de suite que, sur un terrain potassique, le poids *direct des sels* sera toujours plus élevé que le *poids* des sels trouvé pour une betterave cultivée sur un sol à base de soude.

Mais, si l'on analyse entièrement les cendres des feuilles et des racines correspondant à 100 *grammes de sucre*, on trouve que *la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour saturer toutes les bases est sensiblement constante quelle que soit la composition des cendres*. Pour la betterave, par exemple, le total des alcalis (potasse, soude, magnésie, chaux) sature environ 11 kilogrammes d'acide sulfurique (SO^3) pour 100 kilogrammes de sucre.

On explique par ce fait pourquoi des betteraves venues sur des terrains calcaires et magnésiens sont généralement moins salées que des betteraves récoltées sur des terrains potassiques.

C'est que les équivalents des sels de magnésie et de chaux sont très-faibles par rapport aux sels de potasse.

Mais la quantité d'acide sulfurique nécessaire à saturer tous les alcalis reste sensiblement la même.

Cette substitution équivalente n'est pas indéfinie. Ainsi, dans la betterave, on a remarqué une substitution entre la soude et la potasse. La chaux également peut se substituer à la soude et à la potasse. La magnésie semble être plus fixe, et l'on n'observe la substitution que dans les cas où la potasse et la soude font presque entièrement défaut.

Dans un essai spécial, en supprimant la potasse et la soude, sur un terrain ordinaire, en mettant des sels de chaux et de magnésie, nous avons pu obtenir des betteraves dont le jus ne renfermait que 0,45 à 0,50 de cendres, par suite du remplacement partiel de la potasse par la magnésie et la chaux.

Substitution équivalente des alcalis dans les plantes autres que les betteraves.

Nos essais directs à ce point de vue ont été peu nombreux; mais, en prenant les résultats d'analyses obtenus par divers chimistes sur les mêmes plantes dans diverses contrées, nous avons pu constater, par exemple, que pour le tabac, quoique végétal incomplet, 100 grammes de matière sèche renfermaient des alcalis saturant de 15gr,75 à 17gr,66 d'acide sulfurique (SO^3). Les tabacs provenaient du Lot, de l'Ille-et-Vilaine, de Hongrie, du Pas-de-Calais, etc.

Nous pouvons donner un tableau d'essais faits sur des tabacs du Brésil et du Lot (1) :

Tabac du Brésil.

(100 grammes de matière sèche renferment : cendres, 23,8).

	N° 1.		N° 2.	
		SO^3 correspondt.		SO^3 correspondt.
Chaux....	15,0	21,43	20,8	29,7
Potasse...	47,1	40,00	38,1	32,35
Magnésie..	8,4	16,8	7,95	15,90
CO^2......	15,2	»	14,3	»

(1) Mémoires de MM. Champion et Pellet.

Tabac du Lot.

(100 grammes de matière sèche renferment : cendres, 21,8).

	N° 3.	SO^3 correspondant.
Chaux	28,1	40,14
Potasse	19,5	16,56
Magnésie	8,1	16,20
CO^2	19,0	»

Pour 100 grammes de matières minérales sans acide carbonique, on trouve qu'il faut un total d'acide sulfurique de

92,25	pour le n° 1,
90,95	» n° 2,
90,00	» n° 3.

On voit encore que la magnésie ne subit que de très-légères variations. Par conséquent, la substitution n'a eu lieu qu'entre la chaux et la potasse.

Nous donnerons encore un second tableau indiquant la quantité d'acide sulfurique nécessaire à saturer 100 grammes de cendres de diverses plantes analysées par divers chimistes [1] :

		Acide sulfurique pour la saturation de				Acide sulfurique	
		Potasse.	Soude.	Chaux.	Magnésie.	total.	Moyen.
Froment (grain.)	Bichon	23,60	8,29	5,55	25,90	63,30	61,0
	Johnston	20,10	11,70	4,00	24,00	59,80	
	Boussingault	25,00	»	4,10	31,80	60,90	
Froment (paille).	Johnston	10,30	0,26	9,50	17,00	37,10	33,9
	Boussingault	7,88	0,39	12,00	10,00	30,27	
Seigle.	Johnston	18,67	14,96	6,95	20,60	61,18	60,3
	Bichon	16,00	14,70	9,90	21,20	61,80	
	Will et Frésénius	27,80	5,67	4,11	20,40	57,98	

(1) Mémoires de MM. Champion et Pellet.

		Acide sulfurique pour la saturation de				Acide sulfurique total.	Moyen.
		Potasse.	Soude.	Chaux.	Magnésie.		
Orge (grain).	Johnston...	11,55	10,45	3,59	15,00	40,59	41,1
	Bichon.....	14,40	5,03	4,82	20,20	44,45	
	James......	11,29	8,38	2,98	16,60	39,25	
	Kœchlin....	11,64	8,20	3,12	17,20	40,16	
Maïs (grain).	Johnston...	27,60	»	1,99	32,40	61,99	62,0
	Letellier....	26,20	»	1,84	34,00	62,04	
Maïs (paille).	Johnston. .	8,15	37,10	11,60	13,20	70,00	67,05
	Kœchlin....	7,05	33,40	11,00	12,60	64,00	
Haricots (grain).	Johnston...	28,50	13,70	8,10	16,00	66,30	69,4
	Thon... ..	17,50	27,40	7,56	14,00	47,06	
	Lévy......	32,60	15,50	8,10	18,00	74,00	
Pois (grain).	Bichon.....	29,00	16,58	3,51	17,20	66,29	68,7
	Boussingault	30,00	3,25	14,10	23,80	71,15	
Mout. noire.	James......	8,57	12,50	29,60	22,50	73,10	72,13
» blanch.	»	10,20	8,00	24,20	28,76	71,16	
Lin.	Johnston...	26,80	4,40	20,50	9,80	61,50	61,0
	Leutchweiss.	23,00	1,70	35,40	0,40	60.50	
Lolium perenne (2 localités).	Fleitmann..	27,80	3,00	12,10	7,60	50,50	47,6
	» ..	6.90	28,90	8,80	»	44,60	

Nous avons appliqué notre calcul d'équivalents à des analyses publiées par M. Ronna ([1]), et qui ont été obtenues dans les expériences faites par MM. Lawes et Gilbert à la ferme de Rothamsted (Angleterre).

([1]) RONNA, *La ferme de Rothamsted*, p. 110.

	FOIN de cinq parcelles sans engrais.		PARCELLES avec 192kg d'azote.		ENGRAIS MINÉRAL.		ENGRAIS MINÉRAL et 92kg d'azote.		ENGRAIS MINÉRAL et 189kg d'azote.	
	Pour 100 de cendres.	SO^3 corresp.	Pour 100 de cendres.	SO^3 corresp.	Pour 100 de cendres.	SO^3 corresp.	Pour 100 de cendres.	SO^3 corresp.	Pour 100 de cendres.	SO^3 corresp.
Chaux	13,85	19,66	13,85	19,66	13,38	18,99	9,60	13,63	8,65	12,28
Magnésie	4,14	8,28	4,70	9,40	3,70	7,40	3,41	6,82	3,98	7,96
Potasse	20,40	17,34	17,09	14,52	29,79	25,30	28,08	23,86	28,89	24,55
Soude	8,43	10,87	10,31	13,29	4,58	5,90	7,05	9,09	8,49	10,95
Total de l'acide sulfurique nécessaire à saturer 100kg de cendres		56,15		56,87		57,59		53,40		55,74

Dans les cendres ci-dessus, il y avait une certaine quantité de sable et de charbon. En ramenant à 100 kilogrammes de cendres sans sable ni charbon, on trouve

58,85, 60,52, 59,59, 56,74, 58,74.

Pour les sarments de vigne, d'après deux analyses, on a trouvé de 92,4 à 96,6 d'acide sulfurique pour saturer 100 grammes de cendres.

On avait pour 100 grammes de cendres :

	I.	II.
Potasse..	34,1	26,1
Soude................	7,6	0,25
Chaux.....	30,3	39,6
Magnésie........... ..	4,7	8,8
SO^3 correspondant....	92,4	96,6

Mais, à propos de ces analyses, nous ferons une remarque qui a une certaine importance, quand on applique nos calculs à des cendres déjà analysées et lorsque la substitution, comme dans le cas ci-dessus, a été assez notable.

En effet, par la pensée, on peut admettre que la différence de substitution porte entre la magnésie et la potasse, le total de la soude et de la chaux étant sensiblement égal dans les deux analyses et les 2 équivalents étant rapprochés. Or, lorsqu'on a pris 100 grammes des deux cendres pour l'analyse, on a pris un chiffre trop élevé dans le cas n° II pour pouvoir comparer au n° I.

Certainement le poids des cendres pour 100 grammes de matière sèche devait être plus faible dans le n° II que dans le n° I. Nous voyons que 8 grammes de potasse ont été remplacés par de la magnésie, environ $4^{gr},1$.

Ces chiffres sont à peu près dans le rapport des équivalents.

Par conséquent, lorsque 8 grammes dans les cendres ont

été remplacés par $4^{gr},1$ de magnésie, il y a eu $4^{gr},7$ de diminution de poids.

En réalité, l'analyse n° II n'aurait dû porter que sur $95^{gr},3$ de cendres, pour tenir compte de la substitution de la potasse par la magnésie.

Donc, si 100 grammes de cendres correspondent à $96^{gr},6$ d'acide sulfurique, $95^{gr},3$ correspondent à $92^{gr},15$ au lieu de $92^{gr},4$.

On observe, en général, que, lorsque la substitution a eu lieu entre la potasse et un alcali à équivalent faible, la quantité d'acide nécessaire pour saturer 100 grammes de cendres sera toujours plus élevée dans le dernier cas.

On diminuera les erreurs en prenant le végétal complet et en faisant directement l'analyse sur les cendres provenant de 100 grammes de matière sèche. L'influence du remplacement est notablement diminuée.

Ainsi donc, pour nous résumer déjà :

1° *Les végétaux complets doivent avoir une composition constante au point de vue de la quantité totale des matières minérales rapportées à* 100 *grammes d'une substance principale, sucre, amidon ou fécule.*

2° *Le poids des cendres peut varier lorsqu'il y a eu remplacement des alcalis entre eux, mais la quantité totale d'acide sulfurique nécessaire pour les saturer reste sensiblement la même, c'est-à-dire qu'il y a eu* remplacement par équivalent.

3° *Certains végétaux admettent une substitution entre leurs alcalis dans de très-grandes proportions sans cesser d'être normaux ; dans d'autres, au contraire, la substitution n'a lieu qu'entre de faibles limites.*

4° L'influence du terrain est sensiblement nulle, au point de vue de la composition des cendres, suivant sa nature. Il n'agira que par la substitution de la potasse, de la soude ou des alcalis terreux.

Nous exceptons les terrains *très-chargés* de sels solubles,

qui fournissent aux plantes *des sels accidentels* ne faisant pas partie de la constitution normale du végétal.

Rapport entre l'acide phosphorique et le sucre dans la betterave.

Lorsque, après les alcalis, on porte son attention sur l'acide principal qu'on trouve dans tous les végétaux, *l'acide phosphorique,* on constate un fait remarquable, qui est le suivant :

Quelle que soit la betterave, 100 grammes de sucre emportent dans les feuilles et la racine un poids fixe d'acide phosphorique. Ce poids est compris entre 1 gramme et 1gr,2 pour 100 de sucre.

MM. Champion et Pellet avaient fait diverses expériences à ce sujet, mais quelques chimistes, dans un tout autre but de recherches, sont arrivés aux mêmes résultats.

Nous donnerons d'abord les expériences faites par M. Pagnoul, d'Arras.

Ce chimiste voulait démontrer que, quelle que soit la quantité d'acide phosphorique mise à la disposition de la betterave par les engrais, il n'en constatait pas une plus grande proportion dans les feuilles et dans la racine. Ainsi, exemples :

	Parcelles sans phosphate.	Parcelles avec phosphate.
	gr	gr
Poids de la racine au 6 septembre..	436	430
Poids des feuilles..............	187	204
Sucre pour 100 grammes de betterave.	14,29	1,290
Acide phosphorique pour 100 grammes de betterave..................	0,107	0,102
Acide phosphorique pour 100 grammes de feuilles...................	0,072	0,064

		Parcelles sans phosphate.	Parcelles avec phosphate.
		kg	kg
Engrais employés par hectare.	Nitrate de soude.......	800	800
	Chlorure de potassium..	200	200
	Superphosph. de chaux.	»	700

Dans la parcelle sans phosphate, on a eu :

1° Acide phosph. total dans la racine : $\frac{436 \times 0,107}{100} = 0^{gr},4665$

2° Acide phosph. total dans les feuilles : $\frac{187 \times 0,072}{100} = 0,1346$

Acide phosphorique total....... 0,6011

3° Sucre total : $\frac{436 \times 14,29}{100} = 62^{gr},3.$

Soit $\frac{0,6011 \times 100}{62,3} = 0^{kg},97$ = acide phosphorique pour 100 kilogrammes de sucre.

Dans la parcelle au phosphate, on a eu :

1° Acide phosph. total dans la racine : $\frac{430 \times 0,102}{100} = 0^{gr},438$

2° Acide phosph. total dans les feuilles : $\frac{204 \times 0,064}{100} = 0,1305$

Acide phosphorique total...... 0,5691

3° Sucre total : $\frac{430 \times 12,9}{100} = 55^{gr},4.$

Soit acide phosphorique pour 100 kilogrammes de sucre :

$$\frac{0,5691 \times 100}{55,4} = 1^{kg},02.$$

Expérience de M. Barbet (septembre 1875) :

Poids des racines	1226^{gr}
Sucre pour 100 grammes	8,53
Acide phosphorique pour 100 grammes de racine.	0,0729
Feuilles	519
Acide phosphorique pour 100 grammes de feuilles.	0,0867

Soit acide phosph. total dans la racine : $\frac{1226 \times 0,0729}{100} = 0,8937$

» dans les feuilles : $\frac{519 \times 0,0867}{100} = 0,4499$

Acide phosphorique total..... 1,3436

$$3^{o}\ \text{Sucre total} : \frac{1226 \times 8,53}{100} = 104^{gr},45.$$

Soit acide phosphorique pour 100 kilogrammes de sucre : $1^{kg},28$.

Autre expérience de M. Barbet :

Poids total de la betterave à l'hectare...	60000^{kg}
Poids total des feuilles à l'hectare.......	40000
Sucre	10,22

Acide phosphorique pour 100 grammes de betteraves.	$0^{gr},0866$
Acide phosphorique pour 100 grammes de feuilles...	0,0482

Acide phosphorique total dans les racines...	$51^{kg},96$
Acide phosphorique total dans les feuilles...	19,28
Acide phosphorique total.........	71,24

$$\text{Sucre total} : \frac{60000 \times 10,22}{100} = 6132 \text{ kilogrammes.}$$

D'où acide phosphorique pour 100 kilogrammes de sucre : $1^{kg},15$.

La moyenne de tous ces résultats est de $1^{kg},1$.

Ce chiffre, très-rapproché de $1^{kg},18$ à $1^{kg},20$, confirme donc les expériences, analyses et déductions de MM. Champion et Pellet.

Il est probable qu'en analysant le blé et en rapportant l'acide phosphorique total à 100 grammes d'amidon on aurait un chiffre peu variable.

Un calcul approximatif nous a donné pour le blé :

100 kilogrammes de blé (grain) contiennent : amidon et dextrine, 67 kilogrammes pour 100 et $1^{kg},66$ de cendres.

Or 100 kilogrammes de cendres de blé renferment environ 50 kilogrammes d'acide phosphorique, soit acide phosphorique pour 100 kilogrammes de grains : $0^{kg},83$.

La paille correspondant à 100 kilogrammes de blé (grain) est d'environ 250 kilogrammes, donnant $4^{kg},25$ de cendres, soit $10^{gr},62$ cendres à $3^{gr},6$ pour 100 d'acide phosphorique $= 0^{kg},38$.

D'où acide phosphorique total : $0,83 + 0,38$, ou $1^{kg},21$.

Si 67^{kg} (amidon et dextrine) $= 1^{kg},21$ d'acide phosphorique,
100 » » x; $x = 1^{kg},8$.

RELATION ENTRE L'AZOTE ET LE SUCRE.

La composition des végétaux, au point de vue de l'azote, est beaucoup plus variable qu'au point de vue de l'acide phosphorique et des alcalis totaux.

Dans les diverses expériences que nous avons eu l'occasion de faire, ainsi que d'après les calculs que nous avons appliqués aux essais que plusieurs savants ont publiés, nous avons trouvé que 100 kilogrammes de sucre absorbaient, dans le végétal complet (feuilles et racines), un poids de 3 ou 4 kilogrammes d'azote.

Mais dans quelques terrains peu chargés en azote, soit à l'état normal, soit par l'addition d'engrais peu azotés, nous avons trouvé une proportion minimum de $2^{kg},5$ d'azote pour 100 kilogrammes de sucre.

Pour des sols fortement fumés ou contenant une dose normale d'azote très-élevée, la relation de l'azote au sucre a été jusqu'à 6 et 7 kilogrammes.

Nous dirons que ces derniers chiffres sont rares et que

la moyenne peut être comprise entre 3 et 4 kilogrammes d'azote pour 100 kilogrammes de sucre.

Dans la betterave, l'azote contenu varie :

1° Avec la dose de l'azote pour 100 kilogrammes de terre.

On constate que l'azote, dans la racine, est en relation directe avec le poids de l'azote existant dans le sol, et cela pour une richesse égale en sucre dans la betterave;

2° Qu'à dose égale d'azote dans le sol, la betterave riche contiendra plus d'azote que la racine pauvre.

Mais, d'un autre côté, si les racines sont peu serrées et l'azote en grand excès, la betterave sera pauvre et chargée d'azote.

Aussi, pour déterminer les quantités d'azote nécessaires à la formation de 100 kilogrammes de sucre, doit-on éviter l'abus des engrais azotés dans le sol, et même les supprimer lors des expériences.

L'azote, en effet, quelle que soit sa forme (nitrique, ammoniacal, organique assimilable), est facilement absorbé par les plantes, non pas directement, surtout pour l'azote organique, mais après transformation en nitrate.

D'après les expériences de MM. Corenwinder et Pagnoul, il est parfaitement démontré aujourd'hui que les betteraves venues sur nitrate de potasse (2 à 400 kilogrammes par hectare) contiennent souvent moins d'azote nitrique que les racines récoltées sur fumier sans nitrate.

Les cultivateurs allemands emploient des doses d'azote par hectare bien inférieures à celles qui sont usitées en France. Aussi une même nature de betterave, à richesse et à poids égaux, recueillie en Allemagne, contient toujours moins d'azote total qu'en France.

Pour démontrer que les betteraves riches sont plus azotées que les betteraves pauvres, mais normales, c'est-à-dire qui sont peu sucrées par défaut d'origine de la graine, du mode de culture, de l'absence d'alcalis, et non par excès

d'azote, nous dirons que certaines betteraves Vilmorin à 18 et 20 pour 100 de sucre contiennent jusqu'à 0,35 et 0,5 d'azote pour 100 de matière normale, tandis qu'une racine ordinaire à 10 pour 100 ne tiendra que 0,15 à 0,25. Cela se comprend aisément.

Partant des idées que nous avons émises depuis le commencement de ce Mémoire, nous pensons que 100 grammes de substance sèche doivent se former en entraînant la même dose d'azote; or, dans une racine riche à 18 pour 100 de sucre, on trouve jusqu'à 30 pour 100 de matière sèche, tandis que la racine à 9 pour 100 de sucre ne laisse que 15 à 16 pour 100 de résidu sec. Or, si nous supposons une composition identique de la matière sèche dans les deux cas, il est de toute évidence que la betterave à 30 pour 100 renfermera à l'état normal plus d'azote que la racine pauvre.

Mais, nous le répétons, on n'observe ces résultats que sur des racines venues sur un sol normal peu chargé en azote.

Pour résumer notre Mémoire, nous dirons donc :

1° Dans les plantes normales, l'azote et surtout les matières organiques varient peu pour un poids donné de matière sèche.

2° Certaines plantes admettent dans leur composition minérale certains éléments à l'exclusion d'autres, même lorsqu'elles sont cultivées sur des sols pourvus de ces substances minérales;

3° D'autres plantes, au contraire, contiennent la plupart des alcalis et admettent un certain échange entre les bases sans cesser d'être normales.

Cet échange a lieu non poids par poids, mais équivalent par équivalent.

4° Quelquefois l'échange équivalent des bases dépasse la limite au delà de laquelle le végétal cesse d'être normal; mais on a des qualités et des rendements inférieurs.

5° On observe en général, pour le végétal complet, un

rapport à peu près constant entre les diverses substances minérales et azotées et 100 kilogrammes d'un produit spécial contenu en grande quantité. Par exemple : entre le sucre et les cendres totales dans la betterave, entre l'amidon et les cendres totales dans le blé, etc.

6° L'azote total rapporté à 100 kilogrammes de sucre varie plus que les matières minérales.

7° En dehors des substances minérales strictement nécessaires à la formation de 100 kilogrammes de sucre ou d'amidon, il y a toujours une petite quantité de substances dites *accidentelles,* absorbées par les racines et dont le poids est variable suivant le sol, les plantes, etc.

8° L'acide phosphorique est un acide ayant une fonction spéciale dans la végétation et qui ne peut se remplacer; il est constant.

Ayant démontré et appliqué nos recherches à divers végétaux, nous avons voulu savoir si la composition des chairs de divers animaux ne rentraient pas aussi dans cette unité de composition.

Nous avons analysé diverses chairs et nous avons obtenu pour 100 kilogrammes de cendres les chiffres suivants :

Analyses de cendres, de chairs et d'œufs (1).

	HOMME 31 ans (mollet).	POULES.		OEUFS DE POULES.		BOEUF.	VEAU.	POISSONS DE MER. Raie, anguille, etc.
		Normandie.	Bourbonnais.	Normandie.	Bourbonnais.	Mêmes parties.		
Acide phosphorique	37,5	36,5	36,3	38,0	36,8	39,5	39,90	34,5
Chlore	8,4	7,2	8,9	6,1	6,9	5,0	4,60	11,4
Soude	22,9	20,5	16,9	27,3	23,8	14,5	25,60	14,9
Potasse	28,0	30,3	31,5	17,5	15,4	37,0	25,00	21,8
Chaux	2,0	3,2	3,3	9,3	15,0	1,3	1,95	15,2
Magnésie	3,1	3,8	4,5	1,0	traces.	3,3	3,40	3,9
Acide carbonique, sulfurique	traces.	traces.	traces.	2,1	3,5	0,5	traces.	traces.
Pertes, etc.	»	»	0,6				0,57	»
Total	101,9	101,5	102,0	101,3	101,4	101,0	101,02	102,6
A déduire oxygène pour le chlore	1,9	1,5	2,0	1,3	1,4	1,0	1,02	2,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100.0	100,0	100,0
Acide sulfurique total saturant les bases	62,2	64,2	62,3	65,4	65,2	58,8	64,1	67,3

(1) Mémoires de MM. Champion et Pellet.

On voit :

1° La constance de la composition en acide phosphorique, comme dans la betterave;

2° Une substitution des alcalis entre eux.

Cette substitution est sensiblement équivalente et, pour les raisons que nous avons fournies précédemment, c'est toujours dans les analyses à hautes doses de potasse qu'on retrouve le moins d'acide sulfurique nécessaire à saturer toutes les bases.

3° Les animaux jeunes renferment plus de soude que de potasse. Ainsi les cendres du veau et de l'œuf sont plus chargées en soude que celles du bœuf et du poulet.

Un fait analogue se rencontre dans la betterave.

De tout ce qui précède au point de vue des engrais nécessaires aux plantes, il résulte un fait important. Nous voulons parler de l'*utilité de tel ou tel élément en agriculture.*

Prenons la betterave par exemple.

L'acide phosphorique est sensiblement invariable, puisque 100 kilogrammes de sucre entraînent environ 1 kilogramme à $1^{kg},2$ d'acide phosphorique. Il ne peut se remplacer. Donc, en supposant un excès de toutes les autres matières fertilisantes (soude, chaux, azote, etc.), toutes les fois qu'il manquera dans le sol UN d'acide phosphorique, on empêchera la formation de 100 kilogrammes de sucre.

Pour la potasse, au contraire, on a vu que 100 kilogrammes de sucre enlèvent 5 à 6 kilogrammes de cet alcali.

Donc 1 kilogramme de potasse correspond à 16 ou 20 kilogrammes de sucre. En somme, si 1 kilogramme de potasse fait défaut dans le sol, on n'aura que 16 à 20 kilogrammes de sucre formés en moins, et encore une partie de cet alcali dans la betterave pourra être remplacée par de la chaux, de la magnésie ou de la soude.

L'utilité de l'acide phosphorique est donc cinq à six fois

plus grande que celle de la potasse, et cependant, là où il faut 200 à 300 kilogrammes de potasse par hectare, on n'a besoin que de 40 à 60 kilogrammes d'acide phosphorique.

L'ordre d'utilité n'est donc pas en rapport avec la quantité.

SUR LA TEMPÉRATURE DU SOLEIL, RECHERCHES EXPÉRIMENTALES;

PAR M. F. ROSETTI,
Professeur de Physique à l'Université de Padoue.

Mémoire couronné par la R. Accademia dei Lincei, anno 1877-78, t. II.

INTRODUCTION.

Le problème de la température effective du Soleil a été vivement agité dans ces derniers temps, sans avoir été encore résolu. Newton s'était déjà occupé de cette question, plus tard de Saussure, et plus récemment Pouillet, Waterston, Secchi, Ericson, Vicaire, Soret, Violle, Crova et d'autres encore.

Bien que les observations sur le rayonnement faites par ces savants soient assez concordantes, cependant les conséquences auxquelles ils parviennent, en ce qui regarde la température du Soleil, sont tellement différentes, qu'il y a un abîme entre elles. Tandis que Newton, Waterston, Ericson, Secchi affirment que la température du Soleil ne peut pas être inférieure à 1 ou 2 millions de degrés, Pouillet, Vicaire, Violle et bien d'autres soutiennent que cette température n'est pas supérieure à 1500 ou, au plus, à 2500 degrés.

L'Académie des Sciences de l'Institut de France a pensé

qu'une question aussi controversée méritait bien d'être mise au concours, qui fut ouvert en 1876 sous le titre de *prix Bordin*. Lorsque le concours fut clos, l'Académie assigna une récompense à M. Violle et un encouragement à MM. Vicaire et Crova, en déclarant qu'aucun n'avait résolu le problème; et, vu la difficulté que ce problème présentait, on prit le parti de le retirer du concours ([1]).

La Commission de l'Académie faisait remarquer avec raison que, pour déduire la constante solaire aux limites de l'atmosphère, il était toujours nécessaire d'avoir recours à une extrapolation dangereuse, et que ce n'était pas le moindre danger auquel on s'exposait nécessairement en étendant jusqu'à des températures supérieures à celles de la fusion du platine une loi du rayonnement qui est à peine légitime pour des températures comprises entre zéro et 300 degrés.

En effet, d'observations presque identiques sur le rayonnement solaire, le P. Secchi obtient 2 millions de degrés et même plus, en déduisant cette température de la formule de Newton, tandis que M. Violle obtient seulement 1500 degrés en faisant usage de celle de Dulong et Petit; cependant il est bien démontré que les formules ne sont applicables toutes les deux que dans le cas d'une petite différence entre la température du corps chaud qui rayonne et la température du corps froid qui s'échauffe par ce rayonnement.

Les deux formules, appliquées aux cas d'un corps rendu incandescent par la flamme oxyhydrique, qui a certainement une température de 2000 degrés, donnent, la première (celle de Newton) une température de 45 990 degrés, excessivement élevée, la seconde (celle de Dulong et Petit) une température trop basse de 870 degrés. M. Violle, voulant à tout prix justifier la petite valeur donnée par la formule de Dulong et Petit, attribue la faute au pouvoir émissif du

---

([1]) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 813; 1877.

corps incandescent, et, regardant la formule comme exacte et applicable même dans ce cas, il en déduit une valeur du pouvoir émissif du corps employé excessivement faible.

Il m'a paru que, au lieu de violenter les formules pour leur faire dire ce qu'elles ne peuvent pas, il serait beaucoup mieux d'affronter directement la question, d'établir par des expériences bien choisies la loi selon laquelle varie l'intensité du rayonnement lorsque la température change, de déterminer le pouvoir émissif des différents corps sur lesquels on fait les expériences et dans les conditions où ils se trouvent au moment de l'expérience, et, après avoir établi la formule qui exprime le rayonnement entre les limites des expériences qui ont servi à l'établir, de vérifier si elle correspond également au cas de températures plus élevées, mais bien connues. C'est seulement lorsque cette correspondance existe qu'on a le droit d'étendre encore davantage l'usage de la formule et de rechercher, avec une grande probabilité d'exactitude, la température inconnue de corps inaccessibles et excessivement chauds, comme certainement doit être le Soleil.

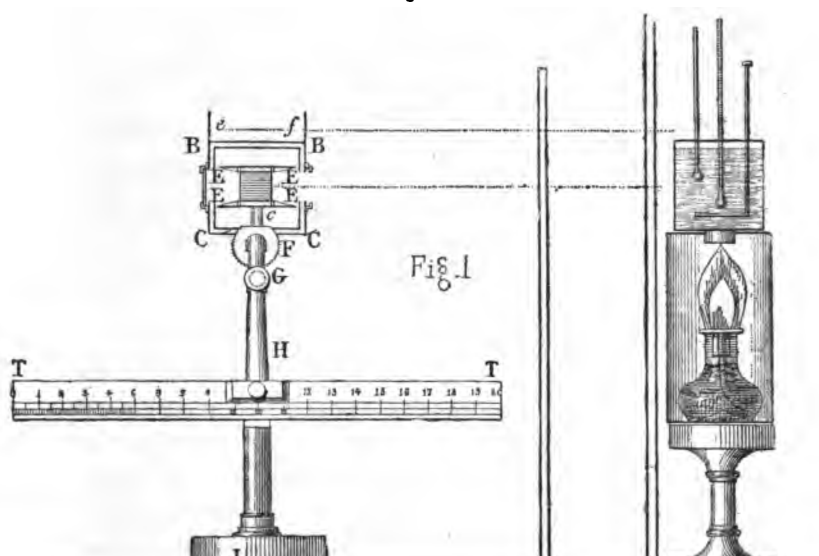
En faisant ainsi, j'espère avoir vaincu la seconde des difficultés qui ont été signalées par la Commission de l'Académie des Sciences; quant à la première difficulté, elle ne peut, par la nature même du problème, être complétement levée. J'ai dû aussi avoir recours à une extrapolation pour obtenir la valeur de la constante solaire aux limites de l'atmosphère; mais la méthode suivie par moi rend cette extrapolation beaucoup plus certaine et précise. C'est pourquoi je pense que les nombres que j'ai obtenus représentent la température du Soleil d'une façon assez précise et satisfaisante : c'est ce qui apparaîtra par la lecture du présent Mémoire.

I. — Description des instruments employés dans ces recherches.

1° *Piles thermo-électriques.* — Dans mes expériences, j'ai fait usage de deux piles thermo-électriques, l'une construite par M. Duboscq et l'autre par M. Gourjeon.

La pile construite par M. Duboscq, que nous appellerons *pile n°* 1, était composée de 25 éléments antimoine-bismuth,

Fig. 1.



disposés de façon à former un prisme droit à base carrée; aux bases de ce prisme étaient placées les soudures, que l'on couvrait de noir de fumée. Le premier bâton de bismuth et le dernier d'antimoine étaient en communication métallique avec deux serre-fils isolés, dans lesquels on fixait les réophores. La pile était protégée par une petite cage de laiton à double paroi (*fig.* 1), qui avait deux ou-

vertures correspondant aux deux faces de la pile. Celle-ci était située au centre de la petite cage et était soutenue par une pièce métallique C. La cage avait la forme d'un prisme droit à base rectangulaire. Les deux bases antérieure et postérieure, que l'on pouvait ôter chaque fois qu'il était nécessaire, avaient au centre deux fenêtres qui devaient laisser libre aux rayons l'accès jusqu'aux soudures de la pile. Ces fenêtres pouvaient cependant se fermer par deux écrans à double paroi qui glissaient le long de deux rainures horizontales appliquées à la paroi extérieure de la cage; cette fermeture est semblable à celle qui se trouve dans les wagons de chemin de fer destinés au transport des marchandises. Les parois intérieures de la cage étaient couvertes de noir de fumée : elles ne pouvaient cependant pas rayonner vers les faces de la pile, parce que celles-ci étaient protégées par deux tuyaux EE, EE, à section rectangulaire, qui étaient très-peu divergents vers l'extérieur et arrivaient jusqu'au voisinage des fenêtres de la cage.

La cage et la pile, qui était fixée au dedans, pouvaient être inclinées plus ou moins à l'horizon par un pignon denté G qui engrenait avec une roue F fixée à la cage. Cette roue était soutenue par une colonne H, que l'on pouvait faire glisser le long d'une échelle divisée T et fixer dans la position convenable par une vis de pression.

On pouvait ainsi donner à la pile deux mouvements, l'un de translation sur une droite horizontale, l'autre de rotation autour d'un axe horizontal. Un troisième mouvement de rotation autour d'un axe vertical s'obtenait en tournant à la main le socle L. Il était important de pouvoir diriger la pile avec précision, c'est-à-dire de la disposer de façon que les deux faces fussent perpendiculaires aux rayons. Dans ce but, deux pinnules *e* et *f* étaient soudées sur la face supérieure de la cage. La droite qui passait par les centres des deux trous pratiqués dans les pinnules était parallèle à l'axe longitudinal de la pile thermo-électrique.

On pouvait ainsi diriger cet axe, et, s'il s'agissait du rayonnement solaire, on pouvait être certain que les faces de la pile étaient perpendiculaires aux rayons du Soleil lorsque le faisceau lumineux qui passait par le trou de la pinnule antérieure tombait sur le trou de la pinnule postérieure.

La seconde pile thermo-électrique, construite par M. Gourjeon, que nous appellerons *pile n° 2*, a servi seulement dans quelques recherches particulières. Elle était composée d'un plus grand nombre d'éléments bismuth-antimoine, disposés de façon à former un cylindre droit à base circulaire. Elle était plus sensible que la pile n° 1.

2° *Boussole à réflexion.* — Une excellente boussole à réflexion de Wiedemann, construite par Ruhmkorff, mesurait l'intensité du courant électrique engendré dans la pile exposée au rayonnement. Dans cette boussole, comme on le sait, l'aiguille magnétique a la forme d'un petit disque d'acier bruni sur une face, et suspendu à un long fil de cocon, de façon à se maintenir verticale et à pouvoir osciller autour de la verticale. Une lunette permettait de lire les déviations de l'aimant au moyen d'une échelle divisée horizontale située sous la lunette, à une certaine distance du disque aimanté. Le courant qui fait dévier l'aimant parcourt un fil qui est enroulé sur deux bobines horizontales, qui se trouvent aux deux côtés du disque magnétique; elles sont indépendantes entre elles et peuvent en être approchées ou éloignées. Sur chacune des deux bobines on avait enroulé deux fils, afin de pouvoir employer aussi l'instrument comme galvanomètre différentiel. Dans mes recherches, il était important d'avoir une grande sensibilité; aussi je disposais les contacts de manière à faire traverser par le courant électrique les deux fils d'une même bobine dans le même sens. En outre, les deux bobines étaient placées le plus près possible du disque aimanté, et, de plus, je plaçais au-dessus un fort barreau aimanté, pour neutraliser presque complétement l'influence exercée sur

le disque aimanté par le magnétisme terrestre. Par ces dispositions, l'instrument était extrêmement sensible. La lunette, munie de réticule, et l'échelle divisée étaient placées à 3 mètres de distance de la boussole. L'échelle était divisée de 2 en 2 millimètres, et on pouvait lire, par la lunette, le dixième.

Lorsqu'on faisait les lectures des déviations, il fallait avoir égard aux différences dans la position d'équilibre du petit disque d'acier aimanté, différences qui dépendaient de la variation de la déclinaison magnétique terrestre; à cet effet, avant de faire passer le courant, on notait la division de l'échelle qui correspondait au fil vertical du réticule de la lunette, et cette division servait de point de départ pour évaluer les déviations successives.

II. — Expériences pour déterminer la loi du rayonnement en fonction de la température.

1° *Expériences entre zéro et* 300 *degrés.* — Dans le but de déterminer la loi du rayonnement en fonction de la température, j'ai d'abord pris pour corps rayonnant le cube de Leslie, plein d'eau, qui, par une flamme, était échauffé à différentes températures, et, à la fin, maintenu à la température d'ébullition. Pour opérer au-dessus de 100 degrés jusqu'à 300 degrés, je me suis servi de mercure, et, par conséquent, j'ai fait construire un cube en lames de fer. Le couvercle de ce cube était muni de trois trous : deux de ces trous étaient traversés par les tiges de deux thermomètres dont la graduation montait jusqu'à 360 degrés, et qui avaient été construits par M. Geissler avec son habileté bien connue; le troisième trou donnait issue à la tige d'un agitateur en fer (*fig.* 1). A une distance très-petite de la face rayonnante du cube était placé un diaphragme à double paroi; au centre de chacune des parois on avait ménagé un trou circulaire d'un diamètre

un peu moindre que l'ouverture de la cage contenant la pile. Ainsi on pouvait être sûr que chaque point de la face de la pile recevait les rayons d'une surface rayonnante d'égale grandeur, tandis que, si les trous de l'écran avaient été plus grands que la fenêtre de la cage, il serait arrivé que les éléments de la pile situés sur le bord auraient reçu une quantité de rayons moindre que celle qui pouvait tomber sur la partie centrale. Sans cette précaution, on obtient des résultats qui ne sont pas comparables entre eux toutes les fois que l'on change la distance de la pile à la face rayonnante. Par précaution, on avait noirci les parois extérieures de l'écran, et, entre la pile et le premier écran, on avait placé un second écran à double paroi aussi, avec des fenêtres quelque peu plus grandes que celles de la cage. Deux trous très-petits étaient ménagés sur les parois des écrans, à une distance du centre des fenêtres égale à celle qui séparait les trous des pinnules du centre de l'ouverture de la cage. Ces petits trous servaient pour aligner les écrans et la pile de façon que la normale aux écrans, qui passait par les centres de leurs fenêtres, fût perpendiculaire au centre de la face de la pile. On regardait à travers les petits trous des pinnules et des écrans une flamme que l'on plaçait provisoirement à l'avant du premier diaphragme, et, lorsqu'on pouvait la voir, on était sûr que les appareils étaient bien alignés.

Ces expériences ont été faites avec la pile plus sensible n° 2, et dans le circuit il n'y avait aucune résistance autre que celle qui était formée par la pile même, les réophores et le fil de la boussole.

Le tableau suivant contient les résultats de ces expériences :

TABLEAU I

Température ambiante : 23°,8 C.

Numéro d'ordre.	Température de la face rayonnante.	Différence entre la température de la face rayonnante et la température ambiante.	Déviations observées à la boussole.
	°	°	div.
1.........	56,6 C.	32,8 C.	10,0
2.......	96,6	72,8	29,5
3.........	116,6	92,8	42,8
4.........	136,6	112,8	55,0
5.........	156,6	132,8	72,5
6.........	176,6	152,8	91,5
7.........	196,6	172,8	116,7
8.........	216,6	192,8	141,9
9........	246,6	212,8	169,5
10.......	256,6	232,8	204,0
11.......	276,6	252,8	239,5
12.......	296,6	272,8	283,5

Il faut remarquer que chaque expérience a été répétée au moins deux fois, et que l'on a pris les précautions nécessaires pour conserver stationnaire la température pendant l'expérience : aussi les nombres obtenus étaient presque identiques dans les deux expériences, et si, entre la première et la seconde expérience, il y avait une différence supérieure à une ou tout au plus à deux divisions dans le cas des températures élevées, et supérieure à cinq dixièmes dans le cas des températures basses, on faisait alors une troisième et même une quatrième expérience pour en déduire la valeur moyenne exacte.

III. — FORMULES EMPIRIQUES ET CHOIX DE CELLE QUI REPRÉSENTE MIEUX LE PHÉNOMÈNE.

Il était important de déduire de ces expériences la loi selon laquelle varie l'effet thermique produit par le rayon-

nement avec la température de la surface rayonnante. Dans ce but, j'ai commencé à construire la courbe de points correspondant aux données numériques du Tableau précédent, en prenant pour abscisses les nombres contenus dans la troisième colonne (les différences entre la température du corps rayonnant et celle du milieu où était placée la pile) et pour ordonnées les nombres correspondants de la quatrième colonne (les déviations galvanométriques). On a construit la courbe sur une grande échelle. La simple inspection de la courbe fait voir que l'effet thermique du rayonnement croît beaucoup plus rapidement que la température de la surface rayonnante; et, par conséquent, on en conclut tout de suite que la loi de Newton, qui est exprimée par une droite, n'est pas applicable ici. En effet, il a été prouvé depuis bien longtemps, et par plusieurs physiciens, que la formule de Newton n'est applicable que dans le cas d'une petite différence entre la température du corps chaud rayonnant et du corps froid qui reçoit le rayonnement.

Par une série d'expériences très-soignées, Dulong et Petit ont prouvé que la loi du rayonnement est représentée par la formule

$$q = b\,(a^{t-t_1} - 1),$$

dans laquelle q représente la quantité de chaleur envoyée par l'unité de surface du corps rayonnant dans l'unité de temps, t la température du corps chaud qui rayonne, t_1 la température ambiante, a et b deux constantes. Quoique cette formule ait servi aux deux illustres physiciens à représenter assez bien le phénomène du rayonnement entre les limites des expériences (entre zéro et 280 degrés), et dans les circonstances dans lesquelles elles avaient été exécutées, cependant il a été démontré par plusieurs physiciens, particulièrement par Ericson, qu'elle n'est pas applicable en général lorsque la différence de température entre le corps chaud rayonnant et la température am-

biante est supérieure à 80 degrés; M. Jamin aussi déclare (t. II, p. 314) qu'elle est une formule empirique, qui finit par devenir inexacte aux températures élevées.

Donc, puisque la formule de Dulong et Petit est empirique et d'un usage limité, j'ai voulu chercher si l'on pouvait lui substituer une autre formule qui se prête mieux à représenter le phénomène du rayonnement thermique en fonction de la température du corps chaud rayonnant, et de la température du milieu qui environne le corps froid qui s'échauffe. Après plusieurs considérations, je me suis décidé à adopter la formule

$$y = a\mathrm{T}^2(\mathrm{T}-\theta) - b(\mathrm{T}-\theta),$$

dans laquelle y représente l'effet thermique produit par le rayonnement et mesuré avec l'instrument thermométrique, qui était ici une pile thermo-électrique; T est la *température absolue* du corps chaud qui rayonne, θ *la température absolue* aussi du milieu où est placée la pile, a et b deux constantes à déterminer qui dépendent de la nature de l'instrument thermométrique et qui demeurent constantes pour un même corps rayonnant à toutes les températures.

Le premier des deux termes de la formule peut être regardé comme représentant l'effet thermique produit par le rayonnement dans le vide; le second représente l'influence exercée par l'air ambiant. On peut regarder la formule que j'ai adoptée, quant à sa forme, comme identique à celle de Newton, puisque la valeur de y est proportionnelle à la différence $\mathrm{T}-\theta$; mais, tandis que, dans la formule de Newton telle qu'on l'emploie toujours, on considère le pouvoir émissif du corps rayonnant comme indépendant de la température, dans la formule que j'ai proposée, au contraire, le pouvoir émissif est représenté par ET^2, c'est-à-dire qu'il est proportionnel au carré de la température absolue du corps chaud qui rayonne.

Dans un corps dont le pouvoir émissif serait maximum, par exemple dans le noir de fumée, on aurait E = 1 seulement pour T = 1 ; mais, à mesure que T croît, le pouvoir émissif croîtrait aussi proportionnellement au carré de la température. Cette supposition trouve sa confirmation dans plusieurs expériences, et entre autres dans celle de Tyndall sur l'émission de la chaleur (voir *Pogg. Ann.*, t. CLXXIV, et aussi WÜLLNER, *Lehrbuch der Physik*, t. III, p. 215, 216). Il suffit aussi d'observer la façon de rayonner des corps lorsqu'ils sont échauffés de plus en plus. Les belles expériences de Melloni et de Tyndall ont démontré que, à mesure que la température s'élève, le rayonnement du corps s'exalte, parce que non-seulement l'énergie des rayons appartenant aux ondulations déjà existantes augmente, mais, en outre, des ondulations nouvelles de plus grande réfrangibilité s'ajoutent aux premières. Ainsi l'effet du rayonnement augmente à cause du plus grand nombre de rayons de différente réfrangibilité et à cause de la plus grande intensité des vibrations de chaque rayon.

Quoi qu'il en soit, la pratique seule peut décider si la formule choisie représente bien le phénomène du rayonnement entre les limites des expériences, et aussi si la même formule est susceptible d'être étendue au delà de ces limites.

J'ai commencé, par conséquent, à déterminer la valeur des constantes a et b au moyen des données expérimentales du Tableau précédent. Je me suis servi des expériences 7 et 10, qui donnent, la première,

$$y = 116,7, \quad T = 196,6 + 273 = 469,6, \quad T - \theta = 172,8,$$

et la seconde

$$y = 204,0, \quad T = 256,6 + 273 = 529,6, \quad T - \theta = 232,8,$$

et j'ai obtenu les valeurs

$$\log a = 4{,}5252152 - 10, \qquad a = 0{,}00000335131,$$
$$\log b = 8{,}8040253 - 10, \qquad b = 0{,}0636833.$$

Pour vérifier si la formule, avec les valeurs ainsi calculées des constantes a et b, représente bien le phénomène pour toutes les différences de températures comprises entre zéro et 273 degrés, on a calculé les valeurs de y pour des températures espacées de 50 degrés l'une de l'autre, et on les a comparées avec les valeurs correspondantes prises sur la courbe. Le Tableau suivant prouve que les différences entre les valeurs ainsi calculées et les valeurs prises sur la courbe sont très-petites.

TABLEAU II.

Différences de température $T-\theta$.	Températures observées au thermom. C. t.	Températures absolues T.	Ordonnées y prises sur la courbe.	Ordonnées y calculées par la formule.	Différences.
0°	23°,8	296°,8	0	»	»
50	73,8	346,8	17,2	16,97	+ 0,23
100	123,8	396,8	46,4	46,40	0,00
150	173,8	446,8	90,1	90,80	− 0,70
200	223,8	496,8	151,7	152,69	− 0,99
250	273,8	546,8	234,7	234,58	+ 0,12
272,8	296,6	596,8	279,6	279,25	+ 0,35

J'ai voulu cependant rechercher si la formule de Dulong et Petit pouvait se prêter également bien à représenter l'effet thermique du rayonnement entre les limites des expériences faites. A cet effet, on a déduit de la courbe les deux valeurs

$T - \theta = 130°$, à laquelle correspond $y = 69{,}9$,
$T - \theta = 260°$ » $y = 253{,}5$,

et on les a introduites dans la formule

$$y = b\,(a^{T-\theta} - 1).$$

On a obtenu ainsi pour b et a les valeurs

$$b = 42,9728, \qquad \log b = 1,6331939,$$
$$a = 1,00746, \qquad \log a = 0,00322612.$$

Le tableau suivant démontre que les différences entre les valeurs des ordonnées y, déduites de la courbe, et les valeurs des ordonnées calculées par la formule de Dulong et Petit, sont beaucoup plus grandes que les différences obtenues avec l'autre formule.

TABLEAU III.

Différences de température $T - \theta$.	Ordonnées prises sur la courbe.	Ordonnées calculées par la formule de Dulong et Petit.	Différences.
50°	17,2°	19,23°	— 2,12
100	46,4	47,35	— 0,95
150	90,1	87,98	+ 2,12
200	151,7	146,88	+ 4,82
250	234,7	232,27	+ 2,43

La formule parabolique que j'ai proposée convient donc mieux que celle de Dulong et Petit; c'est pourquoi je m'en suis servi pour les expériences ultérieures.

IV. — Calcul des constantes de la formule pour l'adapter aux expériences faites avec la pile n° 1.

Le but principal de mes recherches était de trouver la température du Soleil par l'application de la formule aux expériences faites sur le rayonnement solaire. Dans ces expériences, et dans beaucoup d'autres, faites sur le rayonnement des corps très-chauds, je me servais de la pile thermo-électrique n° 1. Il était donc nécessaire de modifier les constantes a et b déjà déterminées pour la pile n° 2, en sorte que la même formule, avec les nouvelles valeurs des

deux constantes, pouvait être appliquée aux expériences faites avec la pile n° 1. A cet effet, j'ai entrepris des expériences en plaçant successivement les deux piles n° 1 et n° 2 en avant du cube de Leslie, dont la température était maintenue constamment à 312 degrés C. Avec la pile n° 1 on a eu 28 degrés de déviation, avec la pile n° 2 78 degrés, de sorte qu'on a le rapport

$$\frac{\text{n}^{\text{o}}\,1}{\text{n}^{\text{o}}\,2} = \frac{28}{78} = 0,359,$$

c'est-à-dire la pile n° 1 = 0,359 n° 2.

Il aurait donc suffi de multiplier par cette valeur les constantes a et b de la formule précédente pour avoir les constantes nouvelles adaptées à la pile n° 1. J'ai cependant pensé à préparer de suite la formule en sorte qu'elle se prêtât à comparer directement l'effet thermique produit sur la pile n° 1 par le rayonnement du Soleil et l'effet du rayonnement des corps rougis ou incandescents vus sous le même angle visuel que le Soleil, c'est-à-dire 32′3″,6. En plaçant la pile thermo-électrique avec sa face éloignée à 134 millimètres de la surface rayonnante du cube de Leslie, laquelle, à cause du diaphragme interposé, était limitée à un cercle du diamètre de $32^{\text{mm}},65$, j'ai obtenu à la boussole la déviation de $98^{\text{div}},5$. Il aurait fallu placer la pile à la distance de $3^{\text{m}},499$ pour que ladite surface rayonnante se présentât sous l'angle visuel du Soleil. En conséquence, en faisant usage de la loi des carrés inverses des distances, on déduit facilement que la déviation à la boussole aurait été $0^{\text{div}},1444$. Donc on a pour la pile n° 1 le rapport

$$\text{n}^{\text{o}}\,1 = \frac{0,1444}{98,5} = 0,0014665.$$

Il suffit maintenant de multiplier les constantes a et b par les deux coefficients de réduction

0,359 et 0,0014665

pour avoir deux constantes nouvelles m et n, et la formule ainsi préparée est celle dont je me suis servi pour les expériences avec la pile n° 1. Pour cette pile n° 1 on a donc la formule

$$y = m\mathrm{T}^2(\mathrm{T} - \theta) - n(\mathrm{T} - \theta),$$
$$\log m = 1{,}2466088 - 10,$$
$$\log n = 5{,}5254189 - 10,$$

avec la condition que ladite pile soit placée à une distance du corps rayonnant égale à 107, 17 fois le diamètre de ce corps, de sorte qu'il parût, comme le Soleil, sous l'angle visuel de 31′3″,6.

V. — Vérification de l'applicabilité de la formule pour les températures supérieures a 300 degrés.

Expériences calorimétriques. — Pour vérifier si la formule continue à représenter bien l'effet thermique du rayonnement, même alors que le corps rayonnant a une température supérieure à 300 degrés, j'ai choisi comme première épreuve la lame de cuivre recouverte de noir de fumée que l'on échauffe avec une flamme d'alcool, et qui est connue parmi les sources calorifiques employées par Melloni. D'après l'opinion de ce physicien et de beaucoup d'autres, la lame de cuivre ainsi échauffée a une température d'environ 400 degrés; d'autres physiciens admettent qu'elle est de 390 degrés.

La pile n° 1 fut donc exposée au rayonnement de ladite lame de cuivre, et la lecture faite à la boussole eut une valeur telle, que, en l'introduisant dans la formule, j'obtins, comme résultat de deux expériences successives, deux nombres différents, mais compris entre 390 et 400 degrés.

Il est probable que la température de cette lame est quelque peu différente dans les deux expériences, et, par conséquent, j'ai regardé comme favorable le résultat de cette première épreuve.

Cependant il était nécessaire de faire quelque essai encore plus concluant à des températures plus élevées, mais que l'on pouvait déterminer par des méthodes calorimétriques. J'ai eu recours au rayonnement d'une boule de cuivre chauffée au rouge, dont j'évaluai la température au moyen d'un calorimètre construit pour les températures élevées. A cet effet, je plaçai dans la flamme d'un grand bec de Wiessnegg la boule de cuivre suspendue à un fil mince de platine. Le centre de la boule était sur l'horizontale qui passait par les centres des trous des écrous et par le centre de la face de la pile nº 1. Dans le circuit de celle-ci était intercalé, comme toujours, la boussole de Wiedemann, et l'on pouvait regarder comme constante la température de la boule lorsque, pendant un certain temps, la déviation galvanométrique se maintenait invariable. Alors, à un signe donné, un aide poussait d'un côté la flamme, et un autre aide plaçait au-dessous de la boule le récipient calorimétrique et le soulevait promptement, de façon que la boule plongeât dans l'eau du calorimètre. On opérait si vite qu'il n'y avait pas à craindre un refroidissement sensible de la boule pendant le très-petit temps qui s'écoulait entre l'éloignement de la flamme et l'immersion de la boule dans l'eau du calorimètre. Le reste de l'expérience était exécuté avec les précautions nécessaires pour les déterminations calorimétriques.

Le calorimètre employé était un vase à double paroi dans lequel pénétraient un thermomètre protégé par une gaîne en laiton pourvue de trous et un agitateur aussi en laiton. Le vase avait un manche de bois qui rendait plus facile la manœuvre indiquée. Le thermomètre était divisé en cinquièmes de degré, et on l'avait comparé avec un thermomètre étalon. Par des expériences préliminaires on avait déterminé l'équivalent en eau du calorimètre, du thermomètre et de l'agitateur. On versait dans le vase un demi-litre d'eau distillée. Si nous appelons Q le poids

de l'eau versée, q l'équivalent en eau du vase calorimétrique, du thermomètre et de l'agitateur, t_1 la température de l'eau au moment de l'immersion de la boule, t_2 la température finale, t la température de la boule échauffée, p le poids de la boule, c la chaleur spécifique moyenne du cuivre entre t_1 et t_2, nous aurons

$$(Q + q)(t_2 - t_1) = pc(t - t_2),$$

de laquelle on peut déduire la valeur de t.

La quantité c a été déterminée par Bède (Wullner, *Physik*, t. III, p. 436; 1872), qui trouva

$$c = 0{,}0910 + 0{,}000023(t + t_2).$$

A vrai dire, les expériences qui ont servi à Bède pour établir cette formule ne s'étendaient pas au delà de 247 degrés. Faute de mieux, j'ai dû admettre que la même formule pouvait servir même pour des valeurs de t beaucoup plus grandes. Parmi les nombreuses expériences que j'ai effectuées, j'en citerai deux faites l'une à la suite de l'autre.

Dans la première, la température ambiante était 11 degrés :

$$Q = 498{,}2, \quad q = 32{,}5, \quad t_1 = 10{,}58.$$
$$t_2 = 29{,}18, \quad p = 123{,}33,$$

Par les deux formules précédentes, on a

$$c = 0{,}1092, \quad t = 762^\circ{,}1.$$

Dans la seconde,

$$t_1 = 11{,}15, \quad t_2 = 29{,}60, \quad t = 756^\circ{,}63.$$

Calcul des lectures faites à la boussole. — Avant l'immersion de la boule dans l'eau du calorimètre, on avait déjà fait quatre lectures à la boussole. La première lecture à circuit ouvert servait pour fixer le point de départ (le zéro); on faisait la seconde à circuit fermé, mais en interceptant le faisceau calorifique par un écran à double paroi.

Ces deux lectures étaient toujours presque égales, ce qui signifie que la cage protégeait très-bien la pile, et que l'effet thermique du milieu était très-petit, même lorsque la fenêtre de la cage était ouverte.

Dans la première des deux expériences déjà citées, les deux lectures furent :

Circuit ouvert (zéro)...	66,5
Circuit fermé.........	68,0

Dans la seconde, on a eu :

Circuit ouvert (zéro)...	64,0
Circuit fermé.........	65,5

La différence 1,5 des deux lectures représente l'effet du milieu sur la face de la pile qui reçoit son rayonnement (la fenêtre de la cage étant ouverte) ; mais elle pourrait bien dépendre aussi de quelque faible courant thermo-électrique engendré au contact de réophores. Quelle que soit la cause de cette petite déviation de $1^{div}, 5$, elle va être éliminée, puisque l'on procède par différences, c'est-à-dire qu'on retranche des lectures suivantes, qui donnent les déviations produites par le rayonnement, la seconde lecture, qui correspond au cas du circuit fermé pendant que le rayonnement est intercepté.

La troisième lecture sert à mesurer l'effet thermique de la flamme; la différence entre la quatrième et la seconde lecture donne l'effet total du rayonnement de la boule rougie et de la moitié antérieure de la flamme qui l'environne. Ainsi, on peut connaître facilement l'effet thermique produit sur la pile par le rayonnement de la boule. Il est bien connu, et j'ai pu vérifier moi-même que les flammes bleues du brûleur de Bunsen sont presque complétement diathermanes; par conséquent, de la différence entre la quatrième et la seconde lecture, qui donne l'effet complexe de la flamme et de la boule, il suffit de soustraire le nombre

de divisions qui représente l'effet thermique de la partie antérieure de la flamme qui, à cause de son faible pouvoir émissif, est toujours petit en comparaison du nombre de divisions obtenu par le rayonnement du corps rougi.

Dans la première des deux expériences calorimétriques, la différence entre la quatrième et la seconde lecture fut égale à $248^{div},9$, avec lesquelles, en soustrayant $13^{div},6$ qui mesuraient l'effet thermique de la partie de la flamme qui pouvait rayonner vers la pile, on obtint le nombre 235,9 pour mesure de l'effet thermique produit par le rayonnement de la boule sur la face de la pile n° 1.

La distance du centre de la boule à la face de la pile était 185 millimètres, et 66 millimètres étaient la distance du même centre à l'écran, dont le trou le plus petit avait le diamètre de 15 millimètres. Le diamètre de la boule était de 30 millimètres. Par un simple calcul on trouve que chaque point de la pile recevait le rayonnement non de la sphère tout entière, mais seulement d'une calotte sphérique, et l'effet thermique de cette calotte est équivalent au rayonnement que produirait un disque circulaire ayant le diamètre de $21^{mm},42$ et tangent à la sphère à son point antérieur, c'est-à-dire à 170 millimètres de la face de la pile. La surface circulaire de $21^{mm},42$ de diamètre apparaîtrait sous l'angle visuel de $32' 3'',6$, si la face de la pile qui la regarde en était éloignée à la distance de $2296^{mm},5$ au lieu de 170. En profitant de la loi des carrés inverses de la distance, on trouve que, si à la distance de 170 millimètres l'effet thermique du rayonnement de la boule était de $235^{div},9$ de la boussole, à la distance de $2296^{mm},5$ il aurait été de $1^{div},322$.

Pour comparer le résultat de l'expérience calorimétrique avec les observations galvanométriques, il y a deux chemins qui conduisent au même but. On peut introduire dans la formule les valeurs de T et de $T-\theta$ données par l'expérience calorimétrique, et en déduire ainsi la valeur

de y. Dans ce cas, on aurait

$$T = 273 + 762,1 = 1035,1,$$
$$\theta = 273 + 11,0 = 284,0,$$
$$T - \theta = 751,1,$$

et la formule donne

$$y = 1,3943.$$

Ou bien on pourrait introduire dans la même formule la valeur $y = 1,322$ donnée par l'observation galvanométrique, et en déduire la valeur de T et ensuite de t.

Faisant ainsi, et rappelant que la température ambiante était 11°,0, et par conséquent

$$\theta = 273 + 11,0 = 284,$$

on obtient

$$T = 1019,0, \quad t = 746,0.$$

Si l'on compare maintenant les deux valeurs de y

$$1,3943 \quad \text{et} \quad 1,322,$$

et de t

$$762,1 \quad \text{et} \quad 746,0,$$

on voit que les valeurs déduites des expériences calorimétriques et celles obtenues par les expériences à la boussole ne diffèrent pas beaucoup, mais cependant assez pour qu'il y ait des raisons de soupçonner que la formule ne serait pas applicable aux températures très-élevées. J'ai pensé alors que la petite différence pouvait dépendre du pouvoir émissif de la boule chauffée au rouge, et que, puisque les expériences qui avaient servi au calcul des constantes de la formule avaient été entreprises avec une surface recouverte de noir de fumée, toute différence probablement aurait disparu si, même aux températures élevées, la surface rayonnante était recouverte par le noir de fumée. J'imaginai pourtant une méthode, que je crois nouvelle, pour comparer l'effet thermique de corps très-chauds dont

la surface serait nue avec les mêmes corps également chauds dont la surface serait recouverte de noir de fumée, de sorte que, en faisant le rapport entre les deux valeurs ainsi obtenues, on obtient un nombre qui représente le pouvoir émissif du corps nu comparé au pouvoir émissif du noir de fumée; et en prenant celui-ci pour unité, comme on le fait habituellement, on a ainsi le pouvoir émissif du corps soumis à l'expérience.

Dans le paragraphe suivant, je m'occuperai de cette méthode. Pour le moment, je dirai seulement que j'obtins de ces expériences, pour représenter le pouvoir émissif du cuivre dans les conditions où il était placé, c'est-à-dire environné par la flamme, le nombre 0,943.

Dans l'expérience calorimétrique déjà citée, la boule de cuivre nu produisait, par son rayonnement, un effet thermique sur la pile, qui, mesuré par la boussole, était représenté par

$$y = 1,322.$$

Si cette boule eût été recouverte de noir de fumée, l'effet thermique aurait été

$$y = \frac{1,322}{0,943} = 1,402,$$

et la formule donnerait la valeur

$$t = 763,6.$$

Les valeurs

$$\begin{array}{ccc} 1,394 & \text{et} & 1,402, \\ 762,1 & \text{et} & 763,6 \end{array}$$

sont assez voisines pour être satisfaisantes, et l'on peut conclure que la formule est applicable aussi aux températures élevées, pourvu que la surface rayonnante soit le noir de fumée ou qu'on y introduise le pouvoir émissif spécifique de la surface rayonnante.

J'ai fait une description minutieuse de cette expérience,

pour donner une idée exacte de la manière dont j'ai conduit ces recherches. Je néglige la description de beaucoup d'autres expériences calorimétriques, qui m'ont toujours donné des résultats également satisfaisants. Je vais maintenant donner la description de la méthode annoncée.

VI. — Méthode pour déterminer le pouvoir émissif spécifique des corps aux températures élevées.

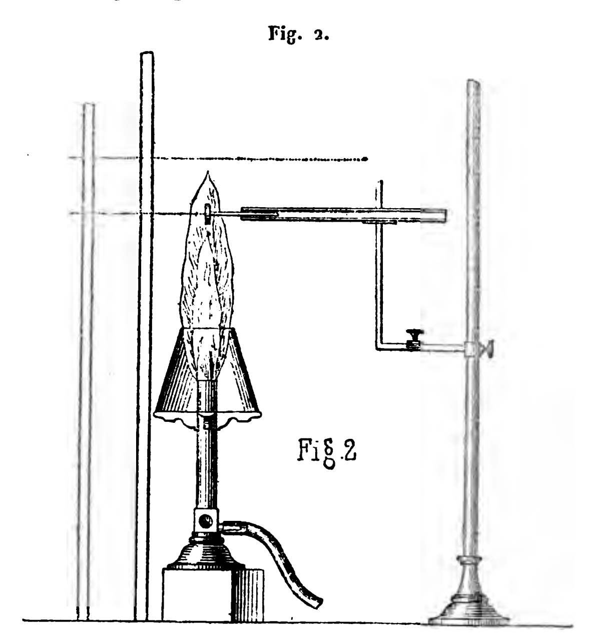
Pour déterminer le pouvoir émissif spécifique des corps aux températures élevées, j'ai imaginé une méthode très-simple et exacte. Tout le monde connaît la forme que présente la flamme du gaz d'éclairage dans les brûleurs de Bunsen, lorsque l'air pénètre librement dans l'intérieur du brûleur.

De mes études sur la température de différentes couches de ces flammes [*Sulla temperatura delle fiamme* (*Atti del R. Istituto Veneto,* vol. III, 1877)] il résulte que, dans la partie supérieure comprise entre le sommet du cône intérieur et le sommet du manteau extérieur, la température n'est pas supérieure à 1200 degrés. Si l'on place donc dans cet espace de la flamme un corps, il aura une température inférieure à celle de la flamme, qui sera dépendante de plusieurs causes, c'est-à-dire de la masse, de la chaleur spécifique, de la conductibilité, du pouvoir émissif; et si le corps est soutenu, comme il le faut, par un fil ou par une tige, la conductibilité de celle-ci aura aussi une influence remarquable. Cependant on peut être certain que, si la flamme demeure constante, le même petit corps placé dans la même position conservera la même température dans deux expériences successives.

Maintenant, si dans une expérience le corps a sa surface nue et si dans l'autre il a sa surface recouverte de noir de fumée, il est évident que l'on aura ainsi le moyen de comparer l'effet thermique du rayonnement envoyé d'abord

par la surface nue et ensuite par la surface noircie, et l'on pourra, de cette façon, déterminer la valeur du pouvoir émissif du corps comparé à celui du noir de fumée. C'est une condition essentielle que le noir reste adhérent à la surface du corps pendant l'expérience; c'est ce qui arrive lorsque le corps est placé dans la position de la flamme indiquée plus haut; car, si le corps était placé trop près du sommet du manteau intérieur de la flamme, le noir de fumée disparaîtrait très-vite, en se combinant avec l'oxygène de l'air qui a pénétré dans l'intérieur du brûleur.

Fig. 2.



J'ai donné la forme de disques ayant le diamètre de 10 millimètres aux corps que j'ai soumis à l'expérience. Un fil ou une petite tige perpendiculaire au disque et partant de son centre servait à le soutenir au milieu de la flamme; cette tige était de la même substance que le disque et pénétrait dans un tube de porcelaine placé horizontalement (*fig.* 2).

Ainsi, le disque se trouvait en position verticale dans la partie de la flamme qui ne faisait pas disparaître le noir de fumée ; après un temps très-court, il devenait rouge ou incandescent, et envoyait, comme un petit soleil, des rayons qui, en passant au travers des trous des écrans, arrivaient sur la face de la pile. On faisait d'abord une expérience avec le disque nu, puis ensuite une seconde avec le disque recouvert de noir de fumée; enfin, on les répétait toutes les deux pour avoir l'assurance qu'elles étaient concordantes.

Voici les résultats obtenus pour quelques corps :

Cuivre.

		div	Rapports.
6 décembre..	Disque nu.............	105,9	0,950
	» noirci...........	113,5	
6 décembre..	Disque nu.............	106,3	0,929
	» noirci...........	114,8	
6 décembre..	Disque nu.............	114,4	0,939
	» noirci...........	121,8	
12 septembre..	Disque nu.............	58,5	0,945
	» noirci...........	62,0	
1er septembre............................			0,956
Valeur moyenne du pouvoir émissif du cuivre nu dans la flamme............................			0,943

Fer.

		div	Rapports.
11 septembre..	Fer nu...............	77,75	0,888
	» noirci...........	87,5	
12 septembre..	Fer nu...............	63,5	0,873
	» noirci...........	72,75	
26 septembre..	Fer nu...............	116,0	0,886
	» noirci...........	131,0	
Valeur moyenne du pouvoir émissif du fer......			0,882

Platine.

		div	Rapports.
11 septembre..	Platine nu............	35,5	0,364
	» noirci.........	97,5	
3 septembre..	Platine nu............	18,75	0,338
	» noirci.........	55,5	
26 septembre..	Platine nu............	36,0	0,360
	» noirci.........	100,0	
26 septembre..	Platine nu............	81,0	0,337
	» noirci.........	240,0	

Pouvoir émissif du platine (valeur moyenne).... 0,350

Cylindres d'oxychlorure de magnésium de M. Carlevaris. — Comme je me proposais de faire des expériences sur le rayonnement de petits cylindres d'oxychlorure de magnésium de M. Carlevaris, rendus incandescents par la flamme oxyhydrique, j'ai voulu déterminer aussi le pouvoir émissif de cette substance. Ces cylindres ont un diamètre d'environ 6 millimètres. Je plaçai celui sur lequel je voulais expérimenter dans la position horizontale, de façon que son extrémité pénétrât dans la flamme du brûleur de Bunsen et occupât la même place que les disques dans les expériences précédentes.

J'obtins ainsi :

		div	Rapports.
12 sept.	Cyl. d'oxychlor. de magn. nu....	15,5	0,596
	» noirci .	26,0	
3 sept.	Cyl. d'oxychlor. de magn. nu....	14,8	0,580
	» noirci .	25,5	
26 sept.	Cyl. d'oxychlor. de magn. nu....	23,9	0,572
	» noirci .	41,6	

Pouvoir émissif de l'oxychlorure de magnésium (valeur moyenne)............................ 0,584

Donc, aux températures élevées, le pouvoir émissif du cuivre, du fer, du platine et de l'oxychlorure de magnésium

est représenté par les nombres 0,943, 0,882, 0,350, 0,584.

VII. — Vérification de l'applicabilité de la formule pour les températures supérieures a 800 degrés.

Si l'on appelle ε le pouvoir émissif spécifique des corps rayonnants, notre formule devient

$$y = m\varepsilon T^2 (T - \theta) - n(T - \theta);$$

si les expériences sont faites avec le noir de fumée, $\varepsilon = 1$.

Pour vérifier si cette formule est aussi applicable lorsque les températures sont supérieures à celles qui ont été employées dans les expériences calorimétriques, je me suis servi des expériences mêmes par lesquelles a été faite la détermination de ε. Je commencerai par les expériences faites avec les disques de cuivre.

J'ai expérimenté successivement trois disques de cuivre ayant le même diamètre de 10 millimètres : le premier avait une épaisseur de 1 millimètre, le second de 2 millimètres, le troisième de 3 millimètres. Il est certain que chaque disque placé dans la flamme gagnera une température différente ; le plus mince aura une température plus élevée que les autres ; si ce disque était encore plus mince, par exemple $\frac{1}{4}$ de millimètre, il arriverait bientôt à la température de fusion du cuivre qui, comme on sait, est environ de 1050 degrés, et alors il commencerait à fondre. On doit donc conjecturer que le disque mince (1 millimètre d'épaisseur) prend dans la flamme la température de 1000 degrés, à peu de chose près, et que les autres disques arrivent seulement à une température plus basse.

Voyons les résultats obtenus :

3 *septembre*. Cuivre noirci; disque ayant 1 millimètre d'épaisseur, 10 millimètres de diamètre, placé à 438 millimètres de la

pile; température ambiante, 28°C.; $\theta = 273 + 28 = 301°$; déviation à la boussole $= 15,9$. En faisant le calcul pour avoir la déviation que la boussole aurait donnée, si la pile était à la distance de $107,17 + 10^{mm}$, on obtient

$$y = 2^{div},6554.$$

En introduisant cette valeur dans la formule, comme dans ce cas $E = 1$, on a

$$T = 1260°, \quad t = 987°.$$

Par une autre expérience j'ai eu :

26 *septembre*. Cuivre noirci, disque mince (1 millimètre); distance à la pile, 163 millimètres; température ambiante, 18°; $\theta = 291°$; déviation à la boussole $= 108,0$:

$$y = 2°,498, \quad T = 1233°,5, \quad t = 960°,5.$$

Avec le disque de cuivre de 2 millimètres d'épaisseur, j'ai fait deux expériences :

1er *décembre*. Cuivre noirci, épaisseur 2 millimètres; distance à la pile, 150 millimètres; température ambiante, 11°; $\theta = 284$; déviation à la boussole, 121,8, $y = 2,386$; la formule donne

$$T = 1211°, \quad t = 938°,0.$$

6 *décembre*. Distance à la pile, 157 millimètres; $\theta = 284°$, déviation $= 113,5$:

$$y = 2,432, \quad T = 1218°, \quad t = 945.$$

Disque de cuivre de 3 *millimètres d'épaisseur.*

1er *décembre*. Distance à la pile, 150 millimètres; $\theta = 284°$, déviation $= 114,3$:

$$y = 2,239, \quad T = 1190,7, \quad t = 917°,7.$$

6 *décembre*. Distance à la pile, 157 millimètres :

$$y = 2,272, \quad T = 1196^\circ,3, \quad t = 923^\circ,3.$$

Les températures de 987 et 960 degrés obtenues pour le disque mince, celles de 938 et 945 degrés pour le disque d'épaisseur moyenne, et les températures de 917°,7 et 923°,3 obtenues pour le disque gros ont été, avec une grande probabilité, les vraies températures de ces corps au moment de l'expérience.

Fer. — Le disque du fer était très-mince, de 10 millimètres de diamètre, et il était recouvert de noir de fumée.

26 *septembre*. Distance à la pile, 163 millimètres ; déviation, 131,0 ; $\theta = 291^\circ$:

$$y = 3,030, \quad T = 1308^\circ,0, \quad t = 1035^\circ.$$

Platine. — Le disque de platine était très-mince ; diamètre, 10 millimètres :

$$y = 3,847, \quad T = 1410^\circ, \quad t = 1147^\circ.$$

Cylindre d'oxychlorure de magnésium dans la flamme du brûleur de Bunsen.

Diamètre, $6^{mm},1$; distance, 163 millimètres ; déviation, 41,6 ; $\theta = 291^\circ$:

$$y = 4,091, \quad T = 1432^\circ,5, \quad t = 1159^\circ,5.$$

En résumé, les disques de cuivre placés dans la flamme de Bunsen ont acquis une température différente, selon leur épaisseur : le disque mince eut la température de 987 degrés, le moyen de 945 degrés, le gros de 923 degrés ; le disque mince de fer, 1035 degrés ; le disque de platine, 1147 degrés, et le cylindre d'oxychlorure de magnésium, 1160 degrés.

On comprend comment ce dernier corps a pu atteindre une température plus élevée que celle des autres, qui, étant métalliques, avaient une conductibilité plus grande, et par conséquent, à cause de la tige métallique qui les soutenait, perdaient continuellement une certaine quantité de chaleur communiquée au tube de porcelaine, tandis que l'oxychlorure de magnésium, étant une substance peu conductrice, communiquait très-peu de chaleur aux branches de la pince qui le portait.

Expériences faites avec un cylindre d'oxychlorure de magnésium rendu incandescent par la flamme du mélange du gaz d'éclairage et de l'oxygène.

Les petits cylindres d'oxychlorure de magnésium, que M. le professeur Carlevaris a substitués avec un grand avantage aux cylindres de chaux de Drummond, ne se trouvent pas facilement; je les ai eus par courtoisie de mon collègue M. Filippuzji. Le cylindre dont je fis usage a $6^{mm},1$ de diamètre, et la section est circulaire. Dans les premières expériences, soit parce que les deux gaz n'avaient pas la pression convenable, ou parce que je n'avais pas placé le cylindre assez près du trou qui donnait issue aux gaz, la flamme était suffisamment chaude pour fondre le platine, mais la lumière produite par l'incandescence du cylindre, quoique vive, n'était cependant pas très-brillante. Dans les expériences postérieures, j'obtins une lumière éblouissante, et aussi l'effet thermique fut plus grand que dans les premières. La flamme était très-courte, mais elle avait une chaleur tellement intense, que le platine coulait comme de la cire. Il est bien entendu que, dans toutes ces expériences, on procédait par différences dans les lectures faites à la boussole, en soustrayant de la première lecture, faite lorsque le rayonnement était dû au cylindre incandescent et à la petite flamme, la seconde lecture, qui représentait

le rayonnement de cette dernière (après l'éloignement du cylindre) et des corps environnants. Il est utile de rappeler qu'un double écran, avec un trou quelque peu plus grand que la base du cylindre, était interposé entre celui-ci et la pile, de sorte que l'influence des corps environnants était très-petite.

Voici les résultats obtenus :

PREMIÈRE SÉRIE.

Petit cylindre d'oxychlorure de magnésium nu : diamètre, $6^{mm},1$; température ambiante, $24°,4$; distance à la pile, $588^{mm},0$.

Première expérience. — Déviation à la boussole, $11^{div},2$.

Par le calcul connu, on trouve que, si la distance de la pile eût été $6^{mm},1 + 107^{mm},17$ (pour faire paraître la surface rayonnante sous l'angle de $32'3'',6$), la lecture aurait été $y_1 = 9^{div},051$. Si l'on se rappelle maintenant que le pouvoir émissif de l'oxychlorure de magnésium est $0,584$, on déduit immédiatement que, si le cylindre eût été recouvert de noir de fumée, c'est-à-dire si son pouvoir émissif eût été égal à l'unité, le rayonnement aurait produit un effet thermique égal à

$$y = \frac{y_1}{E} = \frac{9,051}{0,584} = 15^{div},499.$$

Introduisant cette valeur de y dans la formule, et rappelant que, si $t_1 = 24°,4$, on aura $\theta = 297°,4$, on obtient $T = 2169°$, et par conséquent $t = 1896°$.

Deuxième expérience. — Dans les mêmes conditions.

Déviation, $12^{mm},3$; par le calcul, $y_1 = 9^{mm},9404$.

$$y = \frac{y_1}{E} = \frac{y_1}{0,584} = 17,06;$$

par la formule on a

$$T = 2236°, \quad t = 1963°.$$

Troisième expérience. — Lecture, $12^{\text{div}},2$.

$$y_1 = 9,859, \quad y = 16,84,$$
$$T = 2227^\circ,5, \quad t = 1954^\circ,5.$$

DEUXIÈME SÉRIE.

Première expérience. — La lumière était éblouissante.

Distance de la pile, 420^{mm}; température ambiante, $24^\circ,0$; lecture à la boussole, $31^{\text{div}},6$.

Calculée pour la distance $6,1 + 107,17$,

$$y_1 = 13^{\text{div}},0, \quad y = \frac{y_1}{0,584} = 22,25,$$

et la formule donne

$$T = 2440^\circ, \quad t = 2167^\circ.$$

Deuxième expérience. — Dans cette expérience, on obtint une grande déviation à la boussole, mais le cylindre resplendissait comme un petit soleil. Distance de la pile $= 420^{\text{mm}}$.

Déviation lue dans trois expériences successives:

$$\left.\begin{array}{r} \overset{\text{div}}{42,5} \\ 41,0 \\ 42,0 \end{array}\right\} \text{valeur moyenne, } 42,0.$$

A la distance $107,17 + 6^{\text{mm}},1$, on aurait eu

$$y_1 = 17,68, \quad y = \frac{17,68}{0,584} = 29,58,$$
$$T = 2670^\circ, \quad t = 2397^\circ.$$

Les nombres trouvés, 2167 et 2397 degrés, quoique supérieurs aux valeurs trouvées dans l'autre série, ne paraîtront pas exagérés si l'on réfléchit que j'avais réussi à avoir une flamme petite, mais tellement chaude, que le platine coulait immédiatement et que la lumière rayonnée par le cylindre incandescent était très-brillante, d'une intensité beaucoup plus grande que dans la première série d'expériences.

Je pense que tous ceux qui se sont occupés de recherches de ce genre jugeront très-satisfaisants les résultats obtenus, et je crois qu'il y a lieu de conclure que la formule

$$y = m\mathrm{ET}^2(\mathrm{J} - \theta) - m(\mathrm{J} - \theta),$$

laquelle a soutenu si bien les épreuves auxquelles on l'a soumise jusqu'à 2000 degrés, peut être appliquée avec confiance au cas de températures plus élevées, et que, par conséquent, elle peut servir à donner la température du Soleil. Nous verrons quelles températures elle donne lorsque, à la place de y, on écrit les déviations obtenues en exposant la pile aux radiations du Soleil. Mais il est nécessaire, avant tout, que j'explique la méthode suivie dans mes observations sur le rayonnement thermique du Soleil, ce qui va être traité dans le paragraphe suivant.

VIII. — Rayonnement thermique du Soleil.

Les observations sur l'effet thermique du rayonnement du Soleil ont été faites avec la pile n° 1 (Duboscq), placée sur une terrasse près de la chambre où se trouvait la boussole. On pouvait, avec grande facilité, diriger la pile de façon que les rayons du Soleil tombassent normalement sur sa face. Ces observations ont été commencées au mois de juillet, mais, à cause de plusieurs circonstances, on n'a pu les faire avec régularité avant la fin d'août. Pour chaque observation, on faisait quatre lectures à la boussole : la première à circuit ouvert pour fixer le point de départ sur l'échelle; la seconde à circuit fermé, en laissant close la cage de la pile; la troisième en ouvrant la fenêtre de la cage pour laisser pénétrer les rayons sur la face de la pile ; la quatrième en laissant toujours ouverte la fenêtre, mais en interceptant les rayons du Soleil avec un petit écran circulaire à double paroi placé à la distance d'environ 1 mètre de la pile, de sorte que son ombre se proje-

tait sur la fenêtre, et par conséquent aussi sur la face de la pile. Dans cette quatrième observation, la face de la pile recevait le rayonnement de la partie du ciel environnant le Soleil, laquelle exerçait son influence aussi dans la troisième observation. Ainsi, en faisant la différence entre la troisième et la quatrième lecture, on obtenait, en divisions de l'échelle, l'effet thermique du rayonnement solaire. A ce propos, je dois faire remarquer que la quatrième lecture était presque toujours négative, indiquant ainsi, comme il est naturel, l'effet d'un refroidissement de la face de la pile, qui rayonnait sa chaleur vers l'espace du ciel, moins chaud qu'elle ne l'était elle-même.

Le courant électrique engendré par ce rayonnement solaire est tellement intense, que, en employant la pile n° 1, et fermant le circuit avec les réophores et le fil de la boussole, les déviations de l'aiguille aimantée dépassent les limites de l'échelle. Par conséquent, j'ai dû introduire dans le circuit une résistance capable d'amoindrir l'intensité du courant autant qu'il le fallait pour maintenir la déviation entre les limites de l'échelle.

Je me suis servi, dans ce but, du rhéostat de M. Siemens, et, après quelques essais, j'ai trouvé convenable la résistance de 16 unités Siemens. On doit donc sous-entendre que toutes les observations solaires ont été faites avec 16 unités Siemens de résistance, en plus de celle offerte par la pile, les réophores et le fil de la boussole.

Pour déterminer l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée par les rayons du Soleil avant d'arriver sur la pile thermo-électrique, dans les premières expériences on notait l'heure de la troisième observation; on pouvait ainsi, au moyen des éphémérides, calculer la valeur de la distance zénithale. Dans les expériences postérieures, on a fait des déterminations directes avec un théodolite. Lorsqu'un des observateurs avait fait les deux premières lectures, l'autre, qui était sur la terrasse, ouvrait la fenêtre

de la cage contenant la pile et observait aussitôt avec le théodolite la hauteur du Soleil sur l'horizon; en même temps, le premier observateur faisait la troisième lecture à la boussole. On faisait chaque fois aussi l'observation de l'état hygrométrique de l'air atmosphérique, et, pour avoir des indications promptes, on a employé un hygromètre à cheveu, dont on avait effectué la graduation en le comparant avec un hygromètre à condensation. Le Tableau suivant indique l'humidité relative correspondant aux degrés marqués sur l'instrument, dans lequel l'index allait au delà de 100 degrés lorsque l'humidité était en quantité très-grande :

TABLEAU IV.

Hygromètre.	Humidité relative.
60°	0,361
65	0,405
70	0,450
75	0,500
80	0,550
85	0,596
90	0,646

Des observations barométriques ont aussi été faites; mais nous verrons par la suite que ces indications, aussi bien que celles de l'hygromètre, ne peuvent pas être utilisées, sinon dans le cas des observations simultanées faites à différentes altitudes. Avant de donner quelques Tableaux des observations, il sera utile d'indiquer par quelle méthode on a calculé la valeur de ε, qui représente l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée par les rayons du Soleil.

Si la distance zénithale Z du Soleil à l'heure de l'observation ne surpasse pas 60 degrés, on a la valeur de ε avec une approximation suffisante par la formule $\varepsilon = \text{séc} Z$. Mais, lorsque le Soleil est plus bas, il est nécessaire de calculer ε par une formule qui donne des résultats exacts. A l'Obser-

vatoire de Montsouris, on fait usage de la formule employée par Pouillet dans ses observations actinométriques bien connues; mais, lorsque la distance zénithale est grande, elle donne pour ε des valeurs trop petites. La formule de Bouguer et celle de Laplace, calculées par Forbes, donnent des valeurs concordantes et exactes ([1]). J'ai donné la préférence aux valeurs de ε déduites de ces dernières, et ce sont ces valeurs qui ont été enregistrées dans les Tableaux qui résument les observations faites.

Pour avoir les valeurs de ε avec promptitude, j'ai construit une courbe dont les abscisses représentaient les distances zénithales du Soleil et les ordonnées les valeurs correspondantes de ε. Pour tracer la courbe, je me suis servi des valeurs contenues dans le Tableau suivant, qui ont été calculées par Forbes avec la formule de Laplace :

TABLEAU V.

Distance zénithale. z	Épaisseur de l'atmosphère. ε	Distance zénithale. z	Épaisseur de l'atmosphère. ε
0°......	1,000	75°........	3,809
10......	1,016	80........	5,57
20......	1,065	85........	10,22
30......	1,156	86........	12,2
40......	1,306	87........	14,9
50......	1,555	88........	18,9
60......	1,995	89........	25,1
70......	2,902	90........	35,5

Parmi le grand nombre des observations faites du mois d'août jusqu'en décembre, je transcrirai en détail celles des 28 et 29 septembre, qui, dans mon registre, sont indiquées comme très-favorables, parce que le ciel s'est conservé toujours serein, l'air tranquille et très-transparent.

([1]) R. RADAU, *Moniteur scientifique du docteur Quesneville*, mai 1877, p. 528.

TABLEAU VI.

Observations sur le rayonnement thermique du Soleil.
28 *septembre* 1877.

Heure.	Distance zénithale. z	Déviations à la boussole. y	Hygromètre.
h m	° ′	div	
8.30	64.54	188,0	89
9.0	60.42	191,0	89
10.0	53.27	202,0	86
11.35	47.36	209,2	82
12.0	47.34	210,0	80
1.0	50.12	207,0	74
2.15	57.23	191,0	71
3.0	63.23	184,5	68
4.0	72.43	164,0	69
4.35	78.36	131,0	76

TABLEAU VII.

29 *septembre*. H = 768, t = 16°5 C.

Heure.	Distance zénithale. z	Lecture à la boussole. y	Hygromètre.
h m	° ′	div	
8.45	63.48	180,5	92,5
9.5	60.22	186,5	92,5
9.35	56.36	192,0	92,0
10.5	53.21	197,0	91,0
10.35	50.48	200,0	90,0
11.5	49.0	201,0	88,5
11.35	48.0	204,5	86,0
12.2	48.0	205,0	82,0
1.40	53.48	190,0	»
2.5	56.36	189,0	74,0
3,5	64.30	174,0	74,0
3,45	70.36	155,0	71,0
4.30	78.5	130,0	74,0
4.50	81.24	109,0	74,0

Quoique les deux journées des 28 et 29 septembre aient été très-favorables pour cette sorte d'expérience, on voit cependant que, à égale distance zénithale, c'est-à-dire à égale épaisseur de la couche atmosphérique traversée par les rayons, les observations du matin ne sont pas tout à fait concordantes avec celles de l'après-midi. Parmi les observations du 29 septembre, on trouve, par exemple, que l'observation de $9^h 35^m$ a donné une déviation de 192 divisions, et celle de $2^h 5^m$ seulement 189 divisions, et pourtant la distance zénithale était, dans les deux cas, égale à 56° 36′. De même, dans les observations du 28 septembre, on obtint 191 divisions lorsque l'épaisseur de la couche d'air traversée était, à 9 heures du matin, correspondante à 60° 42′ de distance zénithale, tandis qu'à $2^h 15^m$ on eut la même déviation de 191 divisions; et cependant la couche atmosphérique avait une moindre épaisseur, puisqu'elle correspondait à la distance zénithale 57° 23′. En général, j'ai trouvé que les observations d'avant midi donnent des déviations un peu plus grandes que celles de l'après-midi, quoique presque toujours l'hygromètre indiquât un degré moindre d'humidité l'après-midi que le matin. Mais justement cette coïncidence donne la clef de l'explication du phénomène. Le matin, les couches inférieures de l'atmosphère, celles qui peuvent influencer l'hygromètre, contiennent une grande quantité de vapeur d'eau, tandis que les couches supérieures en contiennent une quantité plus petite. A mesure que le Soleil s'élève, la vapeur monte aussi et se répand dans les régions supérieures de l'atmosphère. Au matin, les couches supérieures de l'atmosphère sont moins saturées de vapeur et par conséquent absorbent moins de chaleur; dans l'après-midi, au contraire, l'absorption devient plus grande à cause de l'action prépondérante de la vapeur d'eau répandue dans les couches supérieures de l'atmosphère, quoique, en même temps, les couches inférieures soient plus sèches.

Avec les données contenues dans les deux Tableaux précédents, on peut construire des courbes en prenant pour abscisses les valeurs de ε (épaisseur de la couche atmosphérique traversée par les rayons solaires) correspondant aux distances zénithales enregistrées dans la seconde colonne, et pour ordonnées les valeurs des déviations lues à la boussole. On aurait pour chaque journée deux courbes qui ne coïncident pas. J'ai préféré construire seulement la courbe de l'après-midi, puisque les points correspondant à ces observations sont en général bien alignés, et, par conséquent, on peut tracer la courbe avec facilité et précision. Je crois inutile de donner ici les courbes qui ont été ainsi tracées : je ne ferai que rapporter, dans le Tableau VIII, les valeurs des coordonnées obtenues de ces courbes.

TABLEAU VIII.

Jour de l'observ.	Épaiss. ε	Divis. de l'échelle. y	Jour de l'observ.	Épaiss. ε	Divis. de l'échelle. y	Jour de l'observ.	Épaiss. ε	Divis. de l'échelle. y
28 sept.	1,30	217	2 oct.	1,60	198,7	19 oct.	6,50	90,0
»	1,40	213	»	2,00	178,5	»	7,00	83,0
»	1,50	210	»	2,50	164,9	21 oct.	1,80	200,9
»	1,60	205,3	»	3,00	155,0	»	2,40	179,8
»	1,80	198,0	»	3,30	158,0	»	3,00	166,6
»	2,00	191,2	»	3,60	147,3	»	3,60	156,1
»	2,20	185,0	3 oct.	1,60	181,5	»	4,20	146,1
»	2,60	172,3	»	2,00	164,8	»	4,80	137,2
»	3,00	162,0	»	2,50	149,2	»	5,40	128,3
»	3,20	158,0	»	3,00	135,8	1er nov.	1,80	197,3
»	3,60	152,0	»	3,50	125,0	»	2,00	187,5
»	4,00	145,0	»	4,00	117,0	»	2,50	170,2
»	4,97	131,0	10 oct.	1,60	206,0	»	3,00	156,0
29 sept.	1,40	206,8	»	1,80	198,0	»	3,50	145,0
»	1,50	202,9	»	2,00	191,5	»	4,00	136,7
»	2,00	184,8	»	2,30	182,5	»	4,50	130,0
»	2,50	169,0	»	2,80	170,9	»	5,00	123,6

Jour de l'observ.	Épaiss. ε	Divis. de l'échelle. y	Jour de l'observ.	Épaiss. ε	Divis. de l'échelle. y	Jour de l'observ.	Épaiss. ε	Divis. de l'échelle. y
1er nov.	2,60	166,1	19 oct.	2,00	190,5	19 oct.	6,00	112,0
»	3,00	160,2	»	2,50	174,9	17 déc.	2,7	180,0
»	3,20	153,0	»	3,00	161,8	»	3,3	165,5
»	3,50	145,5	»	3,50	149,3	»	3,9	154,0
»	4,00	138,0	»	4,00	137,5	22 déc.	2,7	162,3
»	4,50	132,7	»	4,50	125,5	»	3,3	148,0 (1)
»	4,84	130,0	»	5,00	114,0	»	3,9	137,6
»	5,00	128,1	»	5,50	104.2	»	4,5	128,8
»	5,50	123,0	»	6,00	98,8	»	5,1	120,3
»	6,69	109,0	»	5,50	118,0	»	5,7	112,5
»	1,80	197,4						

IX. — Évaluation de l'absorption thermique exercée par l'atmosphère.

Les déviations y observées à la boussole sont produites par le faisceau de rayons solaires qui tombe sur la face de la pile thermo-électrique, après avoir traversé une couche plus ou moins épaisse d'air selon l'altitude plus ou moins grande du Soleil au-dessus de l'horizon. Dans cette traversée, l'effet thermique des rayons du Soleil est diminué dans une proportion remarquable, à cause de l'absorption exercée par l'air et surtout par la vapeur d'eau qui s'y trouve répandue. En voulant comparer l'effet thermique du rayonnement du Soleil avec celui de corps chauds placés à une petite distance de la pile (dont le rayonnement, en traversant une couche d'air très-petite, n'est pas soumis à une absorption sensible en comparaison de l'absorption des rayons solaires), il est nécessaire de connaître quelle est la diminution produite par l'absorption atmosphérique, afin de pouvoir calculer l'effet ther-

(1) Hygromètre = 100.

mique du rayonnement solaire qui tombe sur la face de la pile. Il serait donc nécessaire de connaître la loi de l'absorption des rayons du Soleil pendant la traversée de l'atmosphère terrestre.

Il a été admis par beaucoup de savants que cette loi est exprimée par la formule

$$q = ab^{\varepsilon},$$

q étant la quantité de chaleur reçue dans l'unité de temps par l'unité de surface perpendiculaire à la direction des rayons dans un lieu de la surface terrestre, a et b étant des constantes, et ε un nombre qui représente l'épaisseur de l'atmosphère traversée par les rayons, en prenant pour unité la hauteur de l'atmosphère. Le nombre a représente la quantité de chaleur qui, dans l'unité de temps, serait reçue sur l'unité de surface normale à la direction des rayons aux limites de l'atmosphère, et c'est la quantité que l'on veut déterminer ; b est le rapport de diminution de cette quantité lorsque les rayons ont traversé en direction normale l'atmosphère terrestre, et on l'appelle *coefficient d'absorption*.

M. Violle a cherché à évaluer l'état hygrométrique de l'air, et il a fait des observations simultanées à différentes altitudes sur le mont Blanc. Il a trouvé que le phénomène était assez bien représenté par la formule

$$y = ap^{\frac{H + (Z - z)kf}{760}\varepsilon},$$

dans laquelle a, p, k sont des constantes ;

Z, épaisseur de la couche atmosphérique à partir de laquelle il n'y a plus de vapeur sensible;

z, altitude du lieu de l'observation ;

f, température moyenne de la vapeur d'eau contenue dans les couches d'air comprises entre Z et z;

ε, épaisseur de la couche d'air traversée ([1]).

([1]) *Mémoire sur la température du Soleil*, par J. Violle. (*Annales de Chimie et de Physique*, t. X, p. 319; Paris, 1877.)

C'est certainement la meilleure méthode pour exprimer et évaluer la loi de l'absorption atmosphérique; mais elle exige des observations simultanées à différentes altitudes et n'est pas applicable au cas des observations faites dans une même station.

J'ai dû, par conséquent, avoir recours à d'autres méthodes. J'ai tenté d'abord d'appliquer la formule $q = ab^{\varepsilon}$ aux courbes obtenues dans quelques jours d'observation; mais il m'a fallu reconnaître que cette formule très-simple n'est pas suffisante pour représenter le phénomène pour une journée tout entière.

J'ai alors cherché à appliquer d'autres formules empiriques et en particulier les deux formules exponentielles plus complexes

$$q = ab^{\frac{\varepsilon}{\gamma+\varepsilon}},$$
$$q = \alpha + m\beta^{\varepsilon} + n\gamma^{\varepsilon},$$

a, b, m, n, α, β, γ étant des constantes empiriques; mais aucune des formules employées n'est apte à représenter, avec une précision suffisante, le phénomène tout entier.

Je me bornerai à rapporter les résultats obtenus avec la formule

$$q = ab^{\frac{\varepsilon}{\gamma+\varepsilon}}.$$

En faisant usage des trois couples de valeurs

$$\left.\begin{array}{ll} \varepsilon = 1,5, & q = 203,8, \\ \varepsilon = 2,25, & q = 174,0, \\ \varepsilon = 3,00, & q = 152,0, \end{array}\right\} \text{ il résulte } \begin{array}{r} \gamma = 7,06180, \\ \log b = 8,966537 - 10, \\ a = 309,27. \end{array}$$

E.	q observé.	q calculé.	Différence.
1,5	203,8	»	»
1,75	192,6	192,76	0,16
2,00	182,8	182,88	0,08
2,25	174,0	»	»
2,50	166,0	165,98	— 0,02

E.	q observé.	q calculé.	Différence.
2,75	158,9	158,71	— 0,17
3,00	152,1	»	»
4,5	132,7	134,42	+ 1,72

Dans ce cas, la formule se prête assez bien.

En appliquant la même formule à la courbe du 28 septembre, pour l'intervalle $\varepsilon = 1,4$ et $\varepsilon = 2,6$, on obtient

$$a = 292,25.$$

De la courbe du 1er novembre, intervalle $\varepsilon = 2,0$ et $\varepsilon = 3,2$, on eut

$$a = 333,24,$$

le 10 octobre

$$a = 339,95.$$

Les autres courbes donnèrent des résultats d'autant plus petits que l'intervalle adopté pour le calcul des constantes était plus grand.

21 octobre, intervalle $\varepsilon = 1,8$ et $\varepsilon = 10$:

$$a = 260,9,$$

21 octobre, intervalle $\varepsilon = 1,8$ et $\varepsilon = 6$:

$$a = 272,2.$$

Mais, entre les valeurs calculées et les valeurs observées, on rencontre des différences trop grandes, comme le démontre le Tableau suivant :

E.	q observé.	q calculé.	Différence.
1,8	200,9	»	»
2,4	179,8	183,97	+ 4,17
3,0	166,6	169,41	+ 2,81
3,6	156,1	156,79	+ 0,61
3,9	151,1	»	»
4,2	146,1	145,7	— 0,32
4,8	137,2	136,1	— 1,1
5,4	128,2	127,58	— 0,72
6,0	120,0	»	»

Les différences trop grandes que présentent les valeurs calculées en proximité à $\varepsilon = 1,8$ prouvent que la valeur de a calculée, qui correspond à $\varepsilon = 0$, est beaucoup moindre que la vraie valeur.

J'ai dû, par conséquent, renoncer à l'espoir de me servir d'une seule formule empirique, et me résigner à diviser la courbe en un certain nombre de portions et à appliquer à chaque portion une équation de la forme $q = ab^{\varepsilon}$, en calculant chaque fois les valeurs des constantes a et b. Naturellement on obtient ainsi, pour chaque jour d'observation, une série de valeurs différentes pour a et une autre série pour b. Je crois utile de réunir dans un Tableau les résultats obtenus par l'application de cette méthode aux observations de plusieurs jours :

Jours des observations.	ε compris entre	Valeurs obtenues par la formule		Valeur moyenne de ε.
		a.	b.	
28 septembre.	1,4 et 2,0	273,68	0,83533	1,7
	2,0 » 2,6	270,49	0,84080	2,3
	2,6 » 3,2	250,79	0,86557	2,9
	3,2 » 5,0	221,71	0,89954	4,1
29 septembre.	1,4 » 2,0	272,3	0,82173	1,7
	2,0 » 2,6	263,75	0,8371	2,3
	2,6 » 3,2	237,17	0,8721	2,9
	3,2 » 4,4	210,24	0,9054	3,8
	4,4 » 7,0	196,33	0,909	5,7
3 octobre....	1,5 » 2,1	271,96	0,77931	1,8
	2,1 » 2,7	240,92	0,8256	2,4
	2,7 » 3,3	234,20	0,8342	3,0
	3,3 » 3,9	206,55	0,8667	3,6
21 octobre....	1,8 » 2,4	280,25	0,8312	2,1
	2,4 » 3,0	243,9	0,8807	2,7
	3,0 » 3,6	230,7	0,8972	3,3
	3,6 » 4,2	232,2	0,8955	3,9
	4,2 » 4,8	226,8	0,900	4,5
	4,8 » 5,4	234,6	0,894	5,1

Jours des observations.	ε compris entre	Valeurs obtenues par la formule a.	Valeurs obtenues par la formule b.	Valeur moyenne de ε.
14 octobre...	1,7 et 2,3	251,20	0,8212	2,0
	2,3 » 2,9	233,08	0,8484	2,6
	2,9 » 3,5	217,49	0,8689	3,2
	3,5 » 7,74	222,25	0,8635	5,6
17 décembre..	2,7 » 3,3	262,7	0,869	3,0
	3,3 » 3,9	245,9	0,887	3,6
22 décembre..	2,7 » 3,3	245,8	0,8575	3,0
	3,3 » 3,9	220,9	0,8856	3,6
	3,9 » 4,5	212,7	0,8943	4,2
	4,5 » 5,1	213,2	0,8938	4,8
	5,1 » 5,7	212,7	0,8943	5,4

Faisons maintenant quelques observations sur les valeurs obtenues pour b et pour a. Les valeurs de b, dans chaque journée, vont en augmentant lorsque l'épaisseur ε de la couche traversée augmente; et, dans différentes journées, pour une même valeur de ε, on a pour b des valeurs différentes. D'autres observateurs avaient déjà remarqué ces deux faits, lesquels apparaissent très-clairement dans nos observations.

Comme on l'a déjà dit, b représente le *rapport* entre la quantité de rayons solaires qui arriveraient sur la face de la pile, dans le lieu de l'observation, après avoir traversé normalement l'épaisseur $\varepsilon = 1$ de l'atmosphère, et la quantité de rayons qu'elle recevrait si l'atmosphère n'existait pas, c'est-à-dire pour $\varepsilon = 0$. Il est naturel que, l'état hygrométrique de l'air étant différent dans les différentes journées, les valeurs de b, obtenues par la formule, correspondant à une même valeur de ε, soient aussi différentes.

Il est conforme aux lois de l'absorption que b croisse en même temps que ε. En effet, l'absorption des rayons qui traversent des corps transparents est plus grande dans les

premières couches, et après elle devient moindre. Les observations des 20 septembre, 24 octobre, 21 octobre, 22 décembre démontrent que, au delà d'une certaine épaisseur ε, le coefficient d'absorption devient constant.

Considérons maintenant les valeurs de a. Chacune de ces valeurs représente, dans les unités choisies pour la construction de la courbe, la vraie quantité de chaleur qui tomberait sur l'unité de surface aux limites de l'atmosphère. On voit cependant que, quand ε diminue, la valeur de a augmente, et il est évident que, si l'on avait pu faire les observations avec des épaisseurs de ε moindres, on aurait eu pour a des valeurs plus grandes. Si l'on construit graphiquement les valeurs de a en prenant pour abscisses la moyenne arithmétique des valeurs de ε (qui se trouvent enregistrées dans la dernière colonne du Tableau précédent), lesquelles ont servi au calcul de chacune des valeurs de a, et pour ordonnées les valeurs correspondantes de a, on trouve que les différents points ainsi déterminés se rangent, à très-peu de chose près, en *ligne droite*. Cette régularité dans la distribution des valeurs de a est d'autant moins imparfaite que les conditions atmosphériques dans le jour de l'observation ont été plus favorables.

Par conséquent, puisqu'il manque une méthode plus rigoureuse, je me suis décidé à regarder comme la vraie valeur de a la portion de l'axe des ordonnées qui est comprise entre l'origine et le point de rencontre de la *droite* sus-indiquée avec le même axe. Pour obtenir une précision plus grande, au lieu de faire la simple construction graphique, j'ai déterminé par la méthode des moindres carrés l'équation de la droite $a = m + n\varepsilon$, qui se rapproche le plus des points représentant les valeurs de a correspondant aux différentes valeurs moyennes de ε, et j'ai pris pour valeur de la quantité cherchée le nombre m. Ce calcul a été fait pour plusieurs courbes obtenues dans des conditions bien différentes et a donné pour m des résul-

tats tels que, si l'on considère la multiplicité des causes qui nécessairement troublent les observations de ce genre, on doit les regarder comme assez concordants entre eux.

Voici les résultats obtenus :

28 septembre.............	$a = 317,17$
29 »	$a = 328,66$
3 octobre...............	$a = 329,72$
14 »	$a = 306,96$
21 »	$a = 298,96$
17 décembre..............	$a = 346,70$
22 »	$a = 354,45$
Valeur moyenne.......	$a = 326,08$

Les calculs faits pour quatre autres journées ont donné pour valeur moyenne $a = 318,7$.

Ainsi la moyenne des onze jours est $a = 323^{\text{div}},4$.

Afin que l'on puisse juger du degré de précision que l'on peut obtenir par cette détermination, il suffira que je dise que, a étant représenté en divisions de la boussole lorsque dans le circuit étaient introduites 16 unités Siemens de résistance, une division correspondait à environ $\frac{1}{10}$ de degré, de sorte que la plus grande différence entre les valeurs de a et la valeur moyenne n'est pas supérieure à 3 degrés.

J'ai voulu rechercher quelles valeurs devrait avoir b afin que la formule donne pour a la valeur qu'on vient de déterminer. J'ai trouvé que, si à chaque valeur de b calculée avec les données des deux observations l'on ôte la quantité 0,8, on obtient une valeur $b_1 = b - 0,08$, qui donne pour a des valeurs satisfaisantes. Ainsi, si avec les nombres déduits des courbes d'observation (Tableau VIII) on évalue la valeur de a par la formule $y = ab_1^t$, en attribuant à b_1 les valeurs trouvées pour b (Tableau IX) diminuées de 0,08, on a des valeurs qui s'éloignent très-peu de la moyenne $a = 323,4$. C'est ce que démontre le Tableau suivant.

28 *septembre.*

E.	y.	b.	b_1.	$a = \frac{y}{b_1^t}$.
1,4	213,0	0,835	0,755	315,68
2,0	191,2	0,840	0,76	331,03
2,6	172,3	0,865	0,785	323,23
3,2	158,0	0,900	0,82	298,16

29 *septembre.*

1,4	206,8	0,822	0,742	314,04
2,0	184,8	0,837	0,757	322,49
2,6	166,1	0,872	0,792	304,57
3,2	153,0	0,905	0,825	283,16
4,4	132,7	0,909	0,829	308,59

21 *octobre.*

1,8	200,9	0,831	0,751	328,46
2,4	179,8	0,881	0,801	306,25
3,0	166,6	0,897	0,867	305,49
3,6	156,1	0,897	0,816	323,15
4,2	146,1	0,896	0,820	343,21
4,8	137,2	0,900	0,814	355,67

On peut donner aussi une autre preuve de la règle qu'on vient d'indiquer. Si de différentes courbes on déduit les valeurs de y qui correspondent à une même valeur de ε, on a, comme on devait le prévoir, des nombres différents. Par exemple, pour $\varepsilon = 2,7$, on a :

28 septembre	174,0
29 »	163,3
30 »	164,0
2 octobre	160,0
18 »	175,0
19 »	169,0
21 »	172,2
10 »	172,4
1er novembre	164,0
10 décembre	168,0
17 »	180,0
22 »	162,2

La moyenne arithmétique de ces valeurs est $y = 168,7$, et, si l'on cherche la valeur moyenne de b correspondant à $\varepsilon = 2,7$, on trouve

$$b = 0,86.$$

En faisant $b_1 = 0,86 - 0,08 = 0,78$ et en substituant les valeurs de y, de b_1 et de ε dans la formule $y = ab_1^{\varepsilon}$, on obtient

$$a = 330,$$

valeur qui s'approche beaucoup de la moyenne 323. Si, au lieu de $b_1 = 0,78$, on avait pris les valeurs 0,75 et 0,80, on aurait eu respectivement pour a les valeurs 308 et 367, ce qui prouve qu'il suffit d'une différence très-petite dans la valeur du coefficient d'absorption b pour que l'on ait des valeurs très-différentes pour a; mais cela prouve aussi que la méthode suivie pour déterminer la valeur moyenne de a est très-convenable, puisque les valeurs extrêmes, parmi celles qui ont servi à déduire la moyenne, s'éloignent de celle-ci moins que celles qu'on obtient en faisant varier de 2 ou 3 centièmes le coefficient d'absorption.

Nous pouvons donc accepter avec beaucoup de confiance la valeur $a = 323$ pour représenter la *constante solaire* exprimée en divisions de l'échelle de la boussole dont je fis usage, avec 16 unités Siemens de résistance, introduites dans le circuit en outre de celle opposée par la pile thermo-électrique n° 1, les réophores et le fil de la boussole.

Il reste maintenant à déterminer ce que signifie cette valeur de a pour pouvoir comparer l'effet thermique produit par le rayonnement du Soleil à celui des sources calorifiques expérimentées, et pour pouvoir déterminer à la fin la température effective du Soleil.

X. — Détermination de la température effective du Soleil.

Nous avons vu que la constante solaire, c'est-à-dire l'effet thermique que produisait le rayonnement solaire, tombant normalement sur la face noircie de la pile n° 1, si l'atmosphère n'existait pas, ou bien si la pile se trouvait à la limite supérieure de l'atmosphère, est exprimée par

$$a = 323 \text{ divisions.}$$

Les observations solaires ont été faites avec 16 unités Siemens de résitance introduites dans le circuit, tandis que les expériences sur le rayonnement de sources thermiques artificielles, lesquelles ont servi à établir ou à vérifier l'applicabilité de la formule, ont été faites sans autre résistance que celle opposée par la pile, les réophores et le fil de la boussole. Afin de pouvoir faire les comparaisons entre les observations solaires et les autres, et leur appliquer la formule, il est nécessaire de convertir la valeur de $a = 323$ dans la valeur y qui aurait donné le même rayonnement solaire si l'on avait exclu du circuit les 16 unités Siemens de résistance. A cet effet, il faut connaître la valeur de la résistance opposée par la pile, par les réophores et par le fil de la boussole. On a fait dans ce but des expériences soignées et nombreuses pour déterminer toutes ensemble et séparément ces trois résistances. Je crois inutile de les rapporter et je me bornerai à indiquer les résultats.

Douze expériences ont donné pour la résistance totale la valeur moyenne 3,408 unités Siemens.

Les valeurs les plus éloignées de la moyenne ont été 3,374 et 3,496.

Neuf expériences, faites un autre jour, ont donné la valeur moyenne 3,411 unités Siemens.

J'ai donc adopté le nombre $R = 3,41$ unités Siemens pour exprimer la résistance totale, qui était séparément :

Pour le fil de la boussole... $r = 1,522$,
Pour les réophores........ $r_1 = 0,552$,
Pour la pile n° 1........... $r_2 = 1,336$.

Il est facile maintenant de calculer la valeur de y qui en résulte :

$$y = \frac{R + 16}{R} a = \frac{19,41}{3,41} a = 5,6921\, a.$$

Puisque $a = 323$, $y = 1838,5$ divisions.

On peut appeler *température effective* du Soleil la température que devrait avoir un corps incandescent de même grandeur et placé à la même distance que le Soleil pour produire le même effet thermique y s'il avait le pouvoir émissif maximum, c'est-à-dire $E = 1$. Dans ce cas, on peut appliquer la formule

$$y = m T^2 (T - \theta) - n (T - \theta),$$

et, si l'on admet que la température ambiante de la pile pendant les observations était de 24 degrés, et, par conséquent, $\theta = 297$, on obtient

$$T = 10238°,4;$$

de sorte que la température effective du Soleil, représentée en degrés centigrades, est $t = 9965,4$, si l'on tient seulement compte de l'absorption produite par l'atmosphère terrestre. En négligeant cette absorption, on aurait une température moindre. En effet, dans les observations faites, on eut le maximum à midi le 28 septembre, qui est représenté par $210^{\text{div}},0$ de l'échelle, qui donnent pour y la valeur

$$y = 5,6921 \times 210 = 1195,3.$$

Si l'on introduit cette valeur dans la formule, on a

$$T = 8883,8$$

et, par conséquent,

$$t = 8610,8.$$

Ce résultat obtenu doit être modifié si, en outre de l'absorption exercée par l'atmosphère terrestre, on veut aussi avoir égard à l'absorption produite par l'atmosphère qui environne le Soleil. D'après les observations de Secchi, l'atmosphère solaire exerce une puissante absorption sur les rayons qui proviennent de la photosphère : à cause de cette absorption $\frac{12}{100}$ seulement du rayonnement du Soleil passent en dehors de l'atmosphère solaire, tandis que $\frac{88}{100}$ sont absorbés par elle. Si l'on regarde comme exacte cette valeur donnée par Secchi, on peut évaluer l'effet thermique que produirait le Soleil s'il était sans atmosphère. Cet effet serait

$$y = 1838,5 + \frac{100}{12} = 15320,8.$$

La formule donne alors

$$T = 20653,7$$

et, par conséquent,

$$t = 20380,7.$$

Il y a encore deux causes qui peuvent modifier ces résultats, mais certainement pas de beaucoup, puisque leurs effets sont contraires et peuvent se compenser. Une de ces causes est la valeur du pouvoir émissif spécifique du Soleil : il peut se faire qu'il soit moindre que l'unité, et dans ce cas la *vraie* température du Soleil serait *plus élevée*. L'autre cause est la transparence des différentes couches de l'atmosphère solaire : quoique cette transparence soit petite, il est cependant certain que nous recevons les rayons de plusieurs couches superposées, et bien que leur tempé-

rature soit sûrement inférieure à celle de la photosphère placée au-dessous; toutefois, au rayonnement de celle-ci s'ajoute une partie du rayonnement de ces couches, et, par conséquent, dans ce cas il suffit d'une température *moins élevée* du Soleil pour produire l'échauffement que nous mesurons avec nos instruments.

Je crois donc pouvoir conclure que la *vraie température* du Soleil ne doit pas être bien différente de la *température effective* de cet astre, et qu'elle ne doit pas être de beaucoup inférieure à *dix mille degrés*, si l'on tient compte seulement de l'absorption produite par l'atmosphère terrestre, ni de beaucoup supérieure à *vingt mille degrés* si l'on a aussi égard à l'absorption exercée par l'atmosphère solaire, en évaluant celle-ci à $\frac{88}{100}$ du rayonnement total du Soleil [1].

ÉTUDE THERMOCHIMIQUE SUR L'EFFET PRODUIT PAR LES SUBSTITUTIONS DE CL AINSI QUE DE NO^2 ET NH^2 DANS DES CORPS DE DIFFÉRENTS GROUPES DE LA CHIMIE ORGANIQUE;

PAR M. W. LOUGUININE.

Les substances sur lesquelles les recherches actuelles ont porté sont :

1° Quelques corps du groupe de l'aniline;

2° L'acide acétique et quelques-uns de ses dérivés;

3° L'acide benzoïque et quelques-uns de ses dérivés;

4° Quelques produits de substitution du phénol.

Toutes ces substances étaient parfaitement pures et ana-

---

(1) A ces recherches ont pris part mes aides MM. Bellati et de Lucchi, et aussi quelquefois mon collègue M. A. Naccari, que je remercie de leur intelligente collaboration.

lysées. Les méthodes d'expérimentation dont je me suis servi dans ces recherches sont celles qui ont été décrites par M. Berthelot. Les instruments étaient de construction identique et de même provenance que ceux dont il se sert habituellement. La seule différence consiste en ce que j'ai employé la formule donnée par M. Pfaundler pour calculer les corrections de refroidissement ou d'échauffement dans les cas de réaction ayant une certaine durée. Ces corrections ont, du reste, été généralement fort petites, et la manière de les calculer ne pouvait avoir d'influence perceptible. Dans les cas où j'ai étudié la dissolution d'une substance, j'ai dû tenir compte de sa chaleur spécifique, que je calculais d'après la formule donnée par M. Wœstyn. Je n'obtenais ainsi que des résultats approximatifs; mais comme la quantité de substance ne formait jamais plus que $\frac{1}{10}$ de celle du liquide, l'erreur dans la détermination des chaleurs spécifiques, si même elle s'était élevée à $\frac{1}{3}$ de sa vraie valeur, n'aurait eu qu'une influence inférieure aux autres causes d'erreur des expériences dont la précision, dans les cas les plus favorables, ne dépasse pas 1 pour 100.

Les chiffres donnés plus bas sont généralement des moyennes d'au moins trois expériences, ne différant entre elles de guère plus de 1 pour 100.

I. — Aniline et quelques-uns de ses dérivés.

Je suis redevable à M. Beilstein, de Saint-Pétersbourg, de la plupart des substances étudiées dans ce groupe de corps, et je dois lui exprimer ici ma profonde gratitude pour l'aide qu'il m'a ainsi donnée.

La grande difficulté à laquelle je me suis heurté dans les recherches actuelles consiste dans le peu de solubilité dans l'eau des bases que j'ai étudiées; sauf l'aniline, qui est assez soluble, toutes les autres le sont à peine, de façon à donner des dissolutions contenant de 3 à 5 grammes au litre.

Comme ces bases sont par elles-mêmes assez faibles, il est évident que, dans ces conditions, leurs combinaisons avec HCl ne donnaient que des dégagements de chaleur peu considérables et que la précision des expériences en souffrait. A l'état dissous, cette précision (à l'exception de l'aniline) était à peine supérieure à $\frac{1}{20}$ ou même à $\frac{1}{15}$; à l'état non dissous, elle était beaucoup plus grande, vu que les réactions se faisaient assez rapidement. J'ai contrôlé les résultats à l'aide de la réaction inverse, c'est-à-dire de la décomposition des sels HCl par Na^2O. Ce sont, du reste, les nombres obtenus directement que je regarde comme les plus précis.

Dans le Résumé de mon Mémoire sur le même sujet, publié dans les *Comptes rendus*, j'ai cité les moyennes entre les nombres trouvés directement et indirectement. De plus, il y a eu une légère erreur dans la manière de calculer les corrections à faire à Q', ce qui fait que les nombres donnés aujourd'hui diffèrent un peu de ceux cités dans le précédent Résumé. Ces différences n'existent, du reste, que pour les chaleurs de combinaison des substances prises à l'état non dissous, et ne sont vraiment appréciables que pour la parachloraniline et la toluidine. Elles n'ont changé en rien les conclusions du précédent Mémoire.

1. *Aniline.*

Je suis facilement parvenu à dissoudre $23^{gr},25$ d'aniline dans 1 litre de liquide, ce qui correspondait à 1 molécule exprimée en grammes dans 4 litres. C'est la solution qui a servi dans toutes les expériences faites avec cette base.

(*a*) Chaleur de neutralisation de l'aniline par HCl :

Acide (1 molécule exprimée en grammes).......	2^{lit}
Base..................................	4

$$Q = 7^{Cal},442.$$

(*b*) Chaleur de neutralisation de l'aniline non dissoute par HCl (1 molécule en grammes dans 2 litres):

Aniline.	
gr	Cal
7,0564..............	Q = 7,352
8,2298...............	= 7,331
Moyenne.........	7,342

En comparant ce nombre à celui obtenu pour l'acide dissous, on trouve qu'il y a — $0^{Cal},1$ absorbé dans la dissolution de l'aniline dans l'eau.

(*c*) Action de Na^2O ($15^{gr},5$ au litre) sur une solution de sel HCl de l'aniline (1 molécule exprimée en grammes dans 8 litres) :

$$Q' = 6^{Cal},316.$$

nombre qui doit être corrigé de la chaleur qui est absorbée par la dissolution dans l'eau de l'aniline que la soude déplace de sa combinaison avec HCl. C'est ainsi que Q' est définitivement égal à $6^{Cal},416$; ce qui donne pour la chaleur de formation du sel HCl de l'aniline

$$Q = 13^{Cal},690 - 6^{Cal},416 = 7^{Cal},274.$$

(*d*) Action de NaH^3 ($8^{gr},5$ au litre) sur la même solution que précédemment du sel d'aniline :

$$Q' = 4^{Cal},959 \text{ et corrigé} = 5^{Cal},059,$$
$$Q = 12^{Cal},450 - 5,059 = 7^{Cal},391.$$

J'ai déterminé ainsi par trois voies différentes la chaleur de formation du sel HCl de l'aniline, tous les éléments étant dissous au début de l'expérience et restant dissous.

J'ai trouvé

	Cal
(*a*)	Q = 7,342,
(*c*)	Q = 7,274,
(*d*)	Q = 7,391.

C'est le nombre correspondant à l'expérience directe auquel je crois devoir donner la préférence.

(*e*) La dissolution dans l'eau du sel HCl de l'aniline est instantanée; elle est accompagnée d'une notable absorption de chaleur (eau, 400 centimètres cubes) :

Sel.	gr	Cal
1..........	8,8091	Q = − 2,719
2..........	12,0479	= − 2,719
3..........	7,9761	= − 2,768
	Moyenne...	− 2,735

nombre moindre que celui trouvé par MM. Berthelot et Thomson pour le chlorhydrate d'ammoniaque, — $3^{Cal},9$.

400 centimètres cubes d'eau ajoutés aux dissolutions précédentes n'ont produit aucun effet thermique appréciable; on peut en conclure que le sel ne subit pas de décomposition notable par l'effet de l'eau; ce dont, du reste, des expériences spéciales m'ont convaincu.

(*f*) Action de l'eau sur une dissolution du sel HCl de l'aniline (1 molécule de sel exprimée en grammes dans 4 litres).

Ajouté à un volume de cette dissolution encore :

	Cal	Moyenne. Cal
1 vol. d'eau..	Q = + 0,008 Q = + 0,008	+ 0,008
2 vol. d'eau..	Q = + 0,024 Q = + 0,012	+ 0,018
3 vol. d'eau..	Q = − 0,065 Q = − 0,048	− 0,057

L'action décomposante de l'eau sur ce sel est insignifiante et ne commence qu'à l'adjonction de 3 volumes d'eau.

(*g*) Chaleur de neutralisation de l'aniline par l'acide nitrique ($31^{gr},5$ au litre) (aniline dissoute) :

$$Q = 7^{Cal},448.$$

(*h*) Même détermination en faisant réagir sur le sel d'aniline une solution de Na^2O (sel, 1 molécule exprimée en grammes dans 6 litres; Na^2O, $15^{gr},5$ au litre) :

$$Q' = 6^{Cal},626$$
$$Q = 6^{Cal},726 \text{ (corrigé)}$$

ce qui donne pour la chaleur de formation du nitrate d'aniline

$$Q = 13^{Cal},720 - 6^{Cal},726 = 6^{Cal},994,$$

nombre moindre que celui trouvé directement, ce qui peut s'expliquer par un commencement de décomposition lente du nitrate d'aniline après sa dissolution dans l'eau.

(*i*) Dissolution dans l'eau du nitrate d'aniline :

$$Q = -6^{Cal},734.$$

Ce nombre est voisin de celui que MM. Berthelot et Thomson ont trouvé pour la chaleur absorbée dans la dissolution dans l'eau du nitrate d'ammoniaque : $-6^{Cal},2$.

(*k*) Action de l'acide oxalique sur l'aniline, formation du sel acide :

Acide (1 molécule exprimée en grammes)....	4^{lit}
Aniline..............................	4

$$Q = 7^{Cal},660.$$

Tout reste dissous.

Je n'ai pas étudié la formation du sel formé par l'addition de 2 molécules d'aniline à 1 d'acide oxalique; j'ai reconnu seulement qu'en opérant avec des liquides de la concentration de ceux cités plus haut il y avait formation de précipité, et que la réaction n'était pas instantanée.

On voit que les trois acides HCl, NO^3H et $C^2H^2O^4$, en agissant à nombre de molécules égales (1 pour 1) sur l'aniline, dégagent à peu près les mêmes quantités de chaleur.

Il résulte de ces expériences que l'aniline est une base infiniment plus faible que l'ammoniaque; néanmoins, à chaud, elle la déplace de ses combinaisons avec les acides. Je crois que cette anomalie apparente peut être expliquée de la manière suivante. Quand l'aniline est ajoutée à la dissolution d'un sel de NH^3, il s'établit un équilibre entre les deux bases qui se partagent l'acide préalablement combiné à NH^3; de plus, il reste en liberté beaucoup d'aniline et un peu de NH^3 correspondant à la quantité d'acide qui s'est portée sur l'aniline. A froid, cet équilibre persiste, mais, à chaud, NH^3, qui est volatil, est éliminé; une nouvelle portion en est dégagée pour rétablir l'équilibre rompu, et ainsi de suite jusqu'à l'expulsion complète de NH^3. Ce raisonnement n'est, du reste, qu'une application à ce cas spécial des conclusions tirées de la belle étude que M. Berthelot a faite du partage d'un acide entre deux bases.

2. *Paratoluidine.*

La dissolution de cette base solide et malaisément humectée par l'eau présente quelques difficultés. Le procédé de dissolution auquel je me suis arrêté consiste à placer dans un flacon soigneusement bouché à l'émeri un poids donné de la base, d'y verser une quantité d'eau inférieure à celle dans laquelle la base doit être dissoute, et chauffée à une température telle qu'elle puisse faire fondre la base, ce qui facilite la dissolution, que l'on produit en secouant fortement le flacon, après quoi on laisse refroidir dans le flacon, on transvase dans une fiole jaugée que l'on complète avec les eaux de lavage de la bouteille, ayant naturellement grand soin de ne rien perdre durant tous ces transvasements. Je me suis servi de ce procédé dans la préparation des solutions de toutes les substances solides que j'ai étudiées dans ce travail.

J'ai préparé plusieurs solutions de cette base.

Échantillon un peu coloré.......	$3^{gr},617$ au litre
» tout à fait blanc.....	3,419 »

Stadeler a trouvé qu'à 11°,5 1 partie de paratoluidine se dissolvait dans 285 parties d'eau, ce qui correspond à $3^{gr},509$ au litre; opérant vers 18 degrés, je suis parvenu à préparer une solution un peu plus concentrée.

(*a*) Action de HCl ($36^{gr},5$ dans 2 litres) sur ces solutions :

Première solution.	Deuxième solution.
$Q = 8^{Cal},374$	$Q = 7^{Cal},901$
8,486	8,015
8,636	8,015

Moyenne pour la chaleur de formation du sel HCl de cette base, tout étant dissous au début de l'expérience et restant dissous :

$$8^{Cal},238,$$

nombre approximatif à $\frac{1}{20}$ à peu près.

(*b*) Action de la même solution de HCl sur la base non dissoute:

HCl...... 400^{cc}.

Base.	
$6^{gr},9354$...........	$Q = +4^{Cal},539$
8,5321...........	$= +4,547$
11,5235...........	$= +4,508$
9,9411...........	$= +4,516$
Moyenne......	$+4,528$

Ce qui donne, pour la quantité de chaleur absorbée dans la dissolution de 1 molécule exprimée en grammes de la base:

$$Q = -3^{Cal},71.$$

L'action de Na^2O ne m'a pas donné de résultat con-

cordant avec celui tiré de l'expérience directe de la chaleur de formation du sel HCl de la toluidine solide non dissoute.

(*c*) Action de l'aniline sur une solution du sel HCl de la base:

Sel, 1 molécule en gramme....	6^{lit}
HCl........................	2

	Cal
	Q = — 0,051
	= — 0,081
Moyenne...	— 0,066

Le liquide reste limpide, tandis qu'à la même concentration, lors de l'action de Na^2O, la base est précipitée; de plus, l'effet calorimétrique étant à peu près nul, je crois pouvoir en conclure que la toluidine n'est pas entièrement déplacée de sa combinaison avec HCl par l'aniline; il doit y avoir partage de l'acide entre les deux bases. Ceci est confirmé par le fait cité plus haut que la chaleur de combinaison des deux bases (dissoutes) avec HCl, est à peu près la même ou peut-être un peu supérieure pour la toluidine.

(*d*) Dissolution dans l'eau du sel HCl de la paratoluidine (600 centimètres cubes d'eau) :

Sel.	
gr	Cal
11,3611............	Q = — 3,602
9,820............	= — 3,432
10,959............	= — 5,557
Moyenne......	— 3,530

(*e*) Action de l'eau sur une solution de sel HCl de la paratoluidine :

Sel, 1 molécule en grammes.... 4^{lit}

	Cal
Ajouté encore 1 volume d'eau......	+ 0,040
» encore 1 »	+ 0,000
» encore 1 »	— 0,048

Comme on le voit, ce sel est très-stable par rapport à l'eau, qui ne le décompose presque pas, même à de grands degrés de dissolution.

3. *Orthochloraniline.*

Cette substance est fort peu soluble dans l'eau. La meilleure manière d'en préparer une solution d'un titre exact, c'est d'opérer comme il a été dit pour les préparations de solutions de toluidine, sauf que l'eau a été prise à la température ambiante.

C'est ainsi que j'ai préparé les solutions des deux chloranilines isomères liquides.

(*a*) Chaleur de neutralisation de la base préalablement dissoute par HCl ($36^{gr},5$ dans 2 litres):

Première solution. — $3^{gr},2775$ de base au litre :

$$Q = \overset{\text{Cal}}{6,514}$$
$$= 6,419$$

Deuxième solution. — $4^{gr},2243$ de base au litre :

$$Q = \overset{\text{Cal}}{5,957}$$
$$= 6,207$$

Moyenne..... $Q = 6,274$

Nombre approximatif à $\frac{1}{20}$ à peu près. Vu le peu de solubilité de cette substance dans l'eau, j'ai dû m'en contenter.

(*b*) Chaleur de neutralisation par HCl ($36^{gr},5$ dans 2 litres) de la base non dissoute préalablement (400 centimètres cubes d'acide) :

Substance.	
$\overset{\text{gr}}{6,5805}$..............	$Q = \overset{\text{Cal}}{5,740}$
5,7400..............	$= 5,673$
7,0626..............	$= 5,725$
Moyenne.........	5,713

Ce qui donne, pour la chaleur absorbée dans la dissolution de cette base dans l'eau, le nombre approximatif de $-(6,275 - 5,713) = -0^{\text{cal}},561$.

(*c*) Dissolution dans l'eau du sel HCl de l'orthochloraniline (400 centimètres cubes d'eau) :

Substance.	
gr	Cal
7,7978............	Q = $-4,441$
7,9770............	= $-4,342$
5,9661............	= $-4,370$
Moyenne........	$-4,384$

(*d*) Décomposition du sel HCl de cette base par Na^2O :

Sel (1 molécule exprimée en grammes).......	8^{lit}
Na^2O..............................	4

J'ai eu recours, dans cette détermination, à la méthode des précipitations fractionnées dont M. Berthelot a si bien tiré parti dans son étude sur l'acide benzoïque [1]. 600 centimètres cubes de dissolution de sel étaient complétement saturés par 150 centimètres cubes de Na^2O. J'ai ajouté ces 150 centimètres cubes par tiers consécutifs. A l'adjonction du premier tiers, le liquide devient laiteux, mais finit par s'éclaircir. Au second, il devient laiteux et reste tel, quoiqu'en s'éclaircissant un peu. C'est la quantité de chaleur dégagée à la troisième adjonction de Na^2O que je prends en considération, car toute la base déplacée dans ce cas peut être regardée comme restant indissoute, sauf la petite quantité qui se dissout dans les 50 centimètres cubes de liquide ajoutés en dernier lieu. Les adjonctions de Na^2O se faisaient à l'aide d'une pipette qui plongeait dans un calorimètre rempli de la solution de Na^2O. Tout était à la même température, ce dont je m'assurais en vidant la pipette dans le calorimètre dans lequel elle était plongée.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 344.

Ces manipulations se faisaient à l'aide d'une poire en caoutchouc. C'est ainsi que j'ai fait toutes les déterminations de ce genre citées dans ce travail.

Q' correspondant à la troisième adjonction de Na^2O.

$$
\begin{aligned}
Q' &= +\overset{\text{Cal}}{2{,}675}\\
&= +2{,}766\\
&= +2{,}786\\
\text{Moyenne} &= +2{,}742
\end{aligned}
$$

Une quatrième pipette de Na^2O a donné un léger refroidissement correspondant à la redissolution d'un peu de base. Nous avons pour la formation du sel HCl de cette base :

$$13{,}69 - 3 \times 2{,}742 = 5^{\text{Cal}}{,}464.$$

(*e*) Décomposition du sel HCl de la base par une solution d'aniline :

	cc
Sel (1 molécule exprimée en grammes dans 8 litres)....	300
Aniline (1 molécule exprimée en grammes dans 4 litres).	150

Décomposition en une fois :

$$
\begin{aligned}
Q' &= +\overset{\text{Cal}}{2{,}144}\\
&= +2{,}114\\
&= +2{,}235\\
\text{Moyenne} &= +2{,}164
\end{aligned}
$$

Le liquide devient laiteux, à cause de la base dégagée. Q' doit subir la correction suivante :

Nous savons approximativement que dans la dissolution de $127^{\text{gr}},5$ de la base il y a $0^{\text{cal}},56$ absorbés. A la température des expériences, il peut y avoir à peu près $4^{\text{gr}},5$ de dissous dans 1 litre. Dans les 12 litres de liquide correspondant à l'expérience, il doit y avoir dissolution d'à

peu près 54 grammes de substance correspondant à l'absorption de $\frac{0,56 + 54}{127,5} = 0^{Cal},24$:

$$Q' \text{ corrigé} = 2,164 + 0,24 = 2^{Cal},404,$$

et

$$Q = 7,442 + 2,404 = 5^{Cal},038,$$

nombre qui ne s'éloigne pas trop de celui que donne l'action de la soude. La différence provient de la grande difficulté qu'il y a de déterminer la chaleur absorbée dans la dissolution dans la base. Dans tous les cas, le nombre trouvé est assez précis pour indiquer que, dans cette réaction, toute l'orthochloraniline était déplacée par l'aniline, et que, par conséquent, la première base était beaucoup plus faible que la seconde. Quant au nombre exprimant la chaleur de formation du sel HCl de l'orthochloraniline non dissoute, nous nous arrêtons au nombre trouvé directement.

(*f*) Décomposition d'une dissolution du sel HCl par l'addition de l'eau :

Sel (1 molécule exprimée en grammes)	4^{lit}
	Cal
Ajouté 1 volume d'eau...............	— 0,216
» encore 1 volume d'eau	— 0,206
» un troisième volume d'eau......	— 0,307

Ce sel, comme on le voit, est moins stable par rapport à l'action de l'eau que le sel correspondant de l'aniline.

4. *Métachloraniline.*

Cette base est un peu plus soluble que la précédente. Je suis parvenu à préparer des dissolutions contenant, l'une $4^{gr},6427$ et l'autre $5^{gr},2859$ au litre.

(*a*) Action de HCl sur la première solution :

HCl ($36^{gr},5$) .... 2^{lit}

Première solution.	Deuxième solution.
$Q = 6^{Cal},328$	$Q = 6^{Cal},655$
$= 6,652$	$= 6,612$

Moyenne $= 6^{Cal},606$ approximativement, à $\frac{1}{20}$ près.

(*b*) Base non dissoute, 400 centimètres cubes du même acide.

Substance.	
$7^{gr},8750$	$Q = 5^{Cal},744$
7,6403	$= 5,812$
8,6345	$= 5,877$
Moyenne	5,778

Ce qui donne pour la chaleur absorbée dans la dissolution, dans l'eau de 1 molécule (en grammes) de cette base, à peu près

$$- 6,606 - 5,778 = - 0^{Cal},828.$$

(*c*) Dissolution dans l'eau du sel HCl de cette base (400 centimètres cubes d'eau) :

Sel.	
$11^{gr},3195$	$Q = -3^{Cal},860$
12,3738	$= -3,993$
Moyenne ...	$-3,927$

(*d*) Action de Na^2O (1 molécule exprimée en grammes dans 4 litres) sur une solution de sel HCl de cette base (1 molécule exprimée en grammes dans 8 litres). Précipitation fractionnée, comme dans le cas de l'orthochloraniline.

A l'adjonction du premier tiers de Na^2O, le liquide reste limpide ; toute la base déplacée est dissoute.

A la seconde adjonction il devient laiteux, et encore plus à la troisième. C'est cette dernière que nous prenons en

considération. Une quatrième adjonction de Na^2O ne produit qu'un léger abaissement de température.

$$\begin{aligned} Q' &= 2{,}614^{\text{Cal}} \\ &= 2{,}665 \\ &= 2{,}614 \\ \hline \text{Moyenne.....} \quad &+ 2{,}631 \end{aligned}$$

ce qui donnerait pour la chaleur dégagée dans la formation du sel HCl de la métachloraniline, la base étant non dissoute :

$$Q = 13{,}690 - 3\,(2{,}631) = +\,5^{\text{Cal}}{,}797,$$

nombre très-rapproché de celui trouvé directement.

(*e*) **Action de Na^2O sur le sel de la métachloraniline en une fois (même solution de Na^2O et de sel que précédemment) :**

$$\begin{aligned} Q' &= 7{,}645^{\text{Cal}} \\ &= 7{,}487 \\ \hline \text{Moyenne.....} \quad & 7{,}566 \end{aligned}$$

Ce nombre doit être corrigé pour la chaleur absorbée dans la dissolution d'un peu de base dans le liquide des expériences. Dans la dissolution de $127^{\text{gr}},5$ il y a à peu près $0^{\text{Cal}},828$ absorbés. En admettant que 6 grammes de base puissent se dissoudre dans 1 litre à la température des expériences (vers 19 degrés), dans les 12 litres de liquide il y aura 72 grammes de dissous, ce qui correspond à une absorption de chaleur de $0^{\text{Cal}},47$. Q' ainsi corrigé devient égal à $8^{\text{Cal}},036$, ce qui donne pour la chaleur de formation du sel HCl :

$$13{,}690 - 8{,}036 = 5^{\text{Cal}}{,}654,$$

nombre voisin de celui trouvé directement.

(*f*) Action de l'aniline sur une solution de sel HCl de la base :

Aniline	(1 molécule exprimée en grammes dans 4 litres).	150^{cc}
Sel	(1 molécule exprimée en grammes dans 8 litres).	300

$$
\begin{aligned}
Q' &= 1^{Cal},226 \\
&= 1,226 \\
&= 1,384 \\
\text{Moyenne....}\quad & 1,279
\end{aligned}
$$

La correction correspondante à la quantité de base qui se dissout dans le liquide de l'expérience est, comme nous l'avons déjà vu, $0^{Cal},47$. Ainsi corrigé, nous avons $Q' = 1^{Cal},749$ et $Q = 7,442 - 1,749 = 5^{Cal},693$, pour la chaleur de formation du sel HCl de la métachloraniline. En comparant les nombres trouvés par les différents procédés, nous avons pour la chaleur de formation du sel HCl de la métachloraniline (base non dissoute, acide et sel dissous) :

Trouvé directement.............. $5^{Cal},778$

Précipitation fractionnée :

Par Na^2O...................... $5^{Cal},797$

Précipitation en une fois :

Par Na^2O...................... $5^{Cal},654$

Précipitation en une fois :

Par l'aniline.................... $5^{Cal},693$

C'est au nombre trouvé directement que nous donnons la préférence; mais les autres trouvés par voie indirecte s'en rapprochent beaucoup. On voit que l'aniline déplace complétement cette base de sa combinaison avec HCl.

(*g*) Action de l'eau sur une solution de sel HCl de la méta. Sel (1 molécule exprimée en grammes dans 4 litres).

Ajouté 1er vol. d'eau..	$-0{,}032^{\mathrm{Cal}}$	
2e vol. d'eau...	$-0{,}158$	$-0{,}166^{\mathrm{Cal}}$
3e vol. d'eau...	$-0{,}411$	$-0{,}244$

Comme on le voit, la décomposition du sel HCl de cette base par l'eau est assez sensible aux grandes dilutions et beaucoup plus notable que celle du sel correspondant de l'aniline.

5. *Parachloraniline.*

Cette base est très-peu et très-difficilement humectable et soluble dans l'eau; néanmoins, je suis parvenu à préparer des dissolutions contenant à peu près $3^{\mathrm{gr}},5$ au litre.

(*a*) Action de HCl sur une solution de cette base (HCl, $36^{\mathrm{gr}},5$ dans 2 litres).

Solution $3^{\mathrm{gr}},575$ dans 1 litre :

$$Q = 6{,}890^{\mathrm{Cal}}$$
$$= 6{,}848$$

Solution $3^{\mathrm{gr}},4915$ au litre :

$$Q = 7{,}100^{\mathrm{Cal}}$$
$$= 6{,}971$$
$$= 7{,}402$$

Solution $3^{\mathrm{gr}},2940$ au litre :

$$Q = 7{,}327^{\mathrm{Cal}}$$
$$= 7{,}425$$
$$= 7{,}620$$

Moyenne $= 7^{\mathrm{Cal}},198$, avec une approximation d'à peu près $\frac{1}{15}$ dont j'ai dû me contenter, vu le peu de solubilité de cette base.

(*b*) Parachloraniline non dissoute préalablement (même HCl, 600 centimètres cubes acide) :

Substance.	
gr	Cal
10,3217	Q = 2,119
11,6990	= 2,036
7,4320	= 2,086
9,4178	= 2,099
Moyenne	= 2,085

Ce qui donne, pour la chaleur absorbée dans la dissolution de 1 molécule exprimée en grammes de cette base, approximativement, — 5^{cal},113.

(*c*) Dissolution dans l'eau du sel HCl de la base para (600 centimètres cubes d'eau) :

Sel.	
gr	Cal
10,582	Q = — 3,356
12,1526	= — 3,518
10,2964	= — 3,605
Moyenne	— 3,493

(*d*) Action de Na^2O sur le sel HCl de la parachloraniline.

Plusieurs séries d'expériences faites sur la décomposition de ce sel au moyen de précipitations fractionnées ne m'ont pas donné de résultats nets. La réaction n'est pas instantanée; la correction pour le refroidissement devient trop considérable par rapport à l'élévation de température qui se produit dans l'action consécutive de la base à déplacer. En outre, la seconde portion de Na^2O ajoutée m'a toujours donné un excès de chaleur comparé à la troisième adjonction, et cela avec différents échantillons de sel. J'attribue cet excès à la précipitation d'une partie de la base dégagée à la première adjonction, après laquelle le liquide doit être probablement à l'état de sursaturation.

A l'adjonction de la deuxième portion, il y a formation d'un abondant précipité caséeux qui entraîne probablement une partie de la base dégagée lors de la première adjonction de Na^2O. Vu l'insuccès de cette tentative, j'ai dû recourir à un déplacement de la base par Na^2O en une fois.

Na^2O (1 molécule en grammes)........ ..	4^{lit}
Sel..................................	8

$$\begin{aligned} Q &= \overset{\text{Cal}}{10{,}679} \\ &= 10{,}757 \\ &= 10{,}743 \\ &= 10{,}878 \\ \text{Moyenne.....} & \quad 10{,}764 \end{aligned}$$

Il faut ajouter à ce nombre la chaleur correspondant à la dissolution dans le liquide des expériences d'une certaine quantité de base. Dans 1 litre, il peut être dissous, à la température des expériences, à peu près $3^{gr},6$; dans 12 litres, $43^{gr},2$. La dissolution de $127^{gr},5$ amenant l'absorption de $-5^{Cal},113$, à $43^{gr},2$ correspond à peu près l'absorption de $1^{Cal},733$. Ainsi corrigé, Q' devient $12^{Cal},497$ pour la chaleur dégagée dans la formation du sel HCl de la base non dissoute. Acide et sel dissous :

$$13{,}690 - 12{,}497 = 1^{Cal},193.$$

La différence entre ce nombre et celui trouvé directement est notable, ce qui provient probablement d'une erreur dans la détermination de la chaleur absorbée dans la dissolution de cette base, erreur difficile à éviter, vu son peu de solubilité et le peu de précision de l'expérience directe avec la base dissoute; il est probable également que la chaleur spécifique du liquide contenant un précipité caséeux influe sur le résultat obtenu. Dans tous les cas, nous préférons prendre le nombre obtenu directement.

(e) Action de l'aniline sur une solution de sel HCl de parachloraniline :

Sel (1 molécule)	8^{lit}
Aniline	4

$$Q' = 3{,}383^{Cal}$$
$$= 3{,}397$$

Moyenne $= 3{,}390$, et corrigée comme précédemment, $5^{Cal}{,}123$; ce qui donne

$$Q = 7{,}442 - 5{,}123 = 2^{Cal}{,}319.$$

Il semblerait, d'après ces nombres, que l'aniline ne déplace pas entièrement la parachloraniline, car, dans le cas contraire, la valeur de Q' serait plus grande et celle de Q plus petite. Ceci était à prévoir, car la chaleur de combinaison de la base para, dissoute, se rapproche assez de celle de l'aniline et est notablement supérieure à celle des deux isomères liquides.

(f) Action de l'eau sur une solution de sel HCl de cette base (1 molécule exprimée en grammes dans 4 litres) :

	Cal	Cal
Ajouté 1er volume d'eau	$-0{,}008$	$-0{,}008$
» 2e volume d'eau	$-0{,}171$	$-0{,}157$
» 3e volume d'eau	$-0{,}194$	$-0{,}169$

Ce sel, comme on le voit, n'est décomposé par l'eau qu'en solutions très-étendues ; il est moins stable que celui de l'aniline.

6. *Paranitro-aniline.*

Je dois à l'obligeance de M. Borodine, professeur de Chimie à l'École de Médecine de Saint-Pétersbourg, un échantillon de cette substance ; malheureusement, la quantité dont je disposais était fort minime, et je n'ai pu faire qu'un nombre restreint d'expériences avec cette substance,

si intéressante au point de vue thermochimique. Elle est fort peu soluble dans l'eau, et ce n'est qu'avec peine que j'en ai pu préparer une solution contenant $2^{gr},8203$ au litre.

(*a*) Action de HCl ($36^{gr},5$ dans 2 litres) sur cette solution :

$$\begin{aligned} Q &= +1^{Cal},844 \\ &= +1,894 \\ &= +1,665 \\ \text{Moyenne}\ldots\ldots &\quad +1,811 \end{aligned}$$

(*b*) Même solution de HCl; base non dissoute préalablement. Dans ces conditions, elle se combine avec HCl; mais il y a absorption de chaleur, ce qui s'explique parce que la dissolution de la nitro-aniline absorbe plus de chaleur que n'en dégage sa combinaison avec HCl. La réaction n'est pas instantanée :

$$\begin{aligned} Q &= -1,949 \\ &= -1,902 \\ \text{Moyenne}\ldots\ldots &\quad -1,906 \end{aligned}$$

En comparant les nombres *a* et *b*, nous trouvons que la dissolution de 1 molécule exprimée en grammes de la nitro-aniline absorbe — $3^{Cal},737$.

Le sel HCl de cette base ne se dissout pas dans l'eau sans décomposition, au moins partielle.

En dehors de ces expériences, j'en ai fait quelques-unes avec la dichloraniline solide (provenant de la dichlorobenzine) qui malheureusement n'ont pas donné de résultats, car l'acide HCl, même concentré, ne se combine pas avec cette base; en me fondant sur ce fait, je ne puis que supposer qu'elle est plus faible que toutes celles que j'ai étudiées. Pour rendre plus claires les conclusions que je crois pouvoir tirer de ces recherches, je réunis en une Table les principaux résultats obtenus.

Chaleur dégagée dans les combinaisons avec HCl.

	Base dissoute. Sels dissous. Acide dissous.		Base non dissoute. Sel dissous. Acide dissous.	Base et sel solides. Acide dissous.
	Cal		Cal	Cal
Aniline.....	+ 7,442		+ 7,342	+ 10,077
Paratoluidine	+ 8,238 à $\frac{1}{20}$ à p. p.		+ 4,528	+ 8,058
Orthochloraniline.....	+ 6,274	»	+ 5,713	+ 10,097
Métachloraniline....	+ 6,606	»	+ 5,778	+ 9,705
Parachloraniline......	+ 7,198	»	+ 2,085	+ 5,578
Paranitroaniline...	+ 1,811	»	− 1,926	»

CONCLUSION.

Je crois pouvoir tirer de ces données les conclusions suivantes :

1° La chaleur dégagée dans la combinaison avec HCl des bases du groupe de l'aniline que j'ai étudiées est diminuée d'une manière notable quand un atome de H est remplacé par Cl ou NO^2. Toutes les bases substituées sont plus faibles que l'aniline et sont déplacées par cette dernière de leur combinaison avec HCl.

2° Dans la même substitution il y a comme résultat une diminution de la résistance du sel HCl à l'action décomposante de l'eau.

3° L'introduction du groupe NO^2 remplaçant un atome H, produit une bien plus notable diminution de la chaleur dégagée dans la combinaison avec HCl que l'introduction d'un atome de Cl. Du moins cela a lieu pour la paranitroaniline, comparée aux différentes monochloranilines.

4° La paratoluidine dissoute dégage un peu plus de cha-

leur dans sa combinaison avec HCl que l'aniline. Ses sels sont très-stables sous l'influence d'un excès d'eau.

5° Les différentes monochloranilines ne dégagent pas les mêmes quantités de chaleur en se combinant avec HCl. A l'état dissous, les bases liquides ortho et méta dégagent à peu près les mêmes quantités de chaleur, moindres que celle dégagée dans les mêmes conditions par la base solide para.

6° Les bases aniline et orthotoluidine, que l'on peut considérer comme se rapportant au type NH^3 dans lequel un atome de H est remplacé par des radicaux organiques, sont notablement plus faibles que l'ammoniaque; du moins dégagent-elles moins de chaleur dans leur combinaison avec les acides, et l'aniline est-elle déplacée de sa combinaison avec HCl par l'ammoniaque.

II. — Dérivés de l'acide acétique.

1. *Acide monochloracétique.*

Cette substance a été obtenue de la fabrique Kahlbaum, de Berlin, purifiée et analysée par moi.

Cet acide semble exister sous deux modifications isomères; obtenu à la distillation à l'état de cristaux translucides et conservé à l'abri de l'humidité, il passe, sans que j'en aie pu trouver la cause, à un état opaque ressemblant à de la neige fortement tassée. Cette substance redevient translucide après avoir été fondue pour passer de nouveau à l'état que j'appelle *neigeux*.

(*a*) Chaleur de combinaison avec Na^2O.

Acide dissous (1 molécule exprimée en grammes). 2^{lit}
Na^2O dissous (1 molécule exprimée en grammes). 2
Sel formé dissous.

La solution acide a été vérifiée par titration; elle ne donne pas de trouble avec $AgNaO^3$:

$$Q = 14^{Cal},354.$$

Acide (1 molécule exprimée en grammes dans 4 litres); reste comme précédemment :

$$Q = 14^{\text{Cal}},441$$
$$\text{Moyenne} = 14,398$$

J'ai ajouté encore Na^2O à la solution de sel formé (1 molécule de sel, $\frac{1}{2}$ molécule Na^2O) :

$$Q = -0^{\text{Cal}},055.$$

Ajouté au sel primitivement formé de l'eau, 1 volume sel, 1 volume eau :

$$Q = 0^{\text{Cal}},010.$$

(*b*) Dissolution dans l'eau de l'acide monochloracétique :

$$Q = -2^{\text{Cal}},331.$$

(*c*) Action de l'acide non dissous sur une solution de Na^2O (sel dissous) :

$$Q = +11^{\text{Cal}},972,$$

ce qui donne pour le cas de l'acide dissous

$$11,972 + 2,331 = 14^{\text{Cal}},302,$$

très-rapprochées du nombre trouvé directement.

Je ne suis pas parvenu à obtenir le sel Na de cet acide à un degré de pureté suffisant pour pouvoir l'étudier au point de vue thermochimique.

2. *Acide trichloracétique.*

Même provenance que l'acide monochloracétique.

(*a*) Combinaison avec Na^2O :

Acide dissous (1 molécule exprimée en grammes) ..	4^{lit}
Na^2O dissous (1 molécule exprimée en grammes)...	2

Sel dissous.

La solution acide a été vérifiée par titration :

$$Q = 14^{\text{Cal}},056.$$

Encore ajouté 1 molécule Na^2O,

$$+ 0^{Cal},024.$$

(*b*) Dissolution de l'acide dans l'eau :

$$Q = + 2^{Cal},894.$$

(*c*) Action de l'acide non dissous sur la base dissoute.
Sel dissous :

Solution de K^2O	$Q =$	Cal 17,135
» de Na^2O	$=$	17,055

ce qui donne pour le cas de l'acide dissous :

Sel K	Cal 14,241
Sel Na	14,161

Nombre très-voisin de celui trouvé directement, et cela avec un autre échantillon de substances, à plusieurs années de distance.

(*d*) Dissolution dans l'eau du sel Na, soigneusement purifié et analysé (1 partie de sel dans environ 45 parties d'eau) :

$$Q = + 1^{Cal},738.$$

(*e*) Action de l'eau sur cette solution de sel (1 volume de sel $+ \frac{1}{2}$ volume d'eau) :

$$Q = + 0^{Cal},227.$$

Nous avons pour la formation du sel Na de l'acide trichloracétique, tous les composants et composés étant supposés à l'état solide :

$$14,056 + 2,894 + 9,8 - 1,738 + 1,43 = + 26^{Cal},6 \text{ (1)}.$$

3. *Glycocolle ou acide amido-acétique.*

J'ai étudié le glycocolle sur deux échantillons dont l'un préparé par moi-même, en partant de l'acide hippurique,

(1) Acide solide + base = sel + eau solide.

et l'autre obtenu de la fabrique Trommsdorff et recristallisé par moi.

(*a*) Chaleur dégagée dans la combinaison avec Na^2O.

Tous les éléments dissous. Acide et base (1 molécule exprimée en grammes, 2 litres) :

	Cal
Substance préparée par moi............	+ 3,015
» de Trommsdorff.............	+ 2,967
Moyenne..............	+ 2,967

(*b*) Décomposition du sel formé par H Cl ($18^{gr},25$ au litre) :

	Cal
Échantillon de moi..................	+ 10,970
» de Trommsdorff..........	+ 10,940
Moyenne............	+ 10,955

Ce qui donnerait pour la chaleur de formation du sel $+2^{Cal},745$.

La différence entre ce nombre et celui trouvé directement provient probablement de la différence de concentration des liquides dans les deux cas.

(*c*) Action de HCl sur le glycocolle précédemment libéré par la première action de H Cl sur le sel Na :

	Cal
Échantillon de moi.....................	1,074
» de Trommsdorff..............	1,073

J'ai encore ajouté HCl dans la proportion de 1 molécule d'acide pour 1 molécule de glycocolle pour voir s'il ne se produirait pas une autre combinaison avec H Cl :

Deuxième adjonction de HCl.......... $+ 0^{Cal},020$

effet négligeable au degré de dilution des expériences.

(*d*) Combinaison directe du glycocolle avec H Cl :

Glycocolle (1 molécule exprimée en grammes).	2^{lit}
HCl (1 molécule exprimée en grammes)......	2

Le tout à l'état dissous :

$$Q = 0^{Cal},980.$$

(*e*) Décomposition par Na^2O de la combinaison ainsi formée avec HCl :

$$12^{Cal},852.$$

ce qui donne pour la combinaison avec HCl :

$$13,700 - 12,852 = 0^{Cal},848.$$

(*f*) Effet de l'eau sur le sel Na du glycocolle :

Sel (1 molécule exprimée en grammes)...... 4^{lit}
(Sel, 1 volume. Eau, 1 volume.)

$$Q = 0^{Cal},012.$$

Sel assez stable.

La dissolution du glycocolle dans l'eau est accompagnée d'une absorption de chaleur (1 partie d'acide pour 50 parties d'eau) :

$$Q = -3^{Cal},580.$$

Il m'a été impossible d'obtenir le sel Na à un degré de pureté suffisant, et je dois me contenter de présenter les moyennes des nombres obtenus plus haut.

(*g*) Chaleur dégagée dans la combinaison avec Na^2O (acide, base et sel dissous) :

$$Q = +2^{Cal},868.$$

(*h*) Chaleur dégagée dans la combinaison avec HCl glycocolle, acide chlorhydrique et combinaison dissous) :

$$Q = +0^{Cal},967.$$

4. *Alanine.*

Je devais à l'obligeance de M. Mentschoutkine une petite quantité d'alanine qu'il avait préparée lui-même. Vu le manque de substance, je n'ai pu déterminer que les chaleurs de combinaison avec Na^2O et HCl.

(*a*) Acide dissous (1 molécule exprimée en grammes).... 8[lit]
Na^{2}O (1 molécule exprimée en grammes)........... 2

Sel dissous :

$$Q = +\ 2^{Cal},467.$$

(*b*) Alanine dissoute (1 molécule exprimée en grammes). 8[lit]
HCl (1 molécule exprimée en grammes)........... 2

$$Q = +\ 0^{Cal},896.$$

CONCLUSIONS.

On voit, par ces expériences, que :

1° Le remplacement de H par Cl dans l'acide acétique augmente un peu la chaleur de combinaison avec Na^{2}O dans l'état dissous ; mais il n'y a aucune régularité dans cette augmentation, car il semble que l'acide monochloracétique dégage plus de chaleur dans cette réaction que l'acide trichloracétique.

2° La formation du trichloracétate de soude, rapporté à l'état solide, dégage plus de chaleur que celle de l'acétate : ce qui montre que l'acide trichloracétique est un acide plus puissant que l'acide acétique, conformément au mode de comparaison adopté par M. Berthelot (1).

3° Quant à l'introduction de NH^2 remplaçant H, on peut dire qu'elle transforme complétement l'acide acétique en une substance presque neutre, ne se combinant avec les bases et avec HCl que peu énergiquement. Le glycocolle dégage néanmoins plus de chaleur dans sa combinaison avec Na^{2}O qu'avec HCl. L'alanine se comportant d'une manière analogue, il est probable que ce fait est général pour les dérivés amides des acides gras.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 74.

III. — Dérivés de l'acide benzoïque.

L'étude de ces corps présentait un certain intérêt, vu que l'acide benzoïque avait été soigneusement étudié par M. Berthelot ([1]) et que, dans les expériences décrites plus haut, j'avais étudié quelques produits de substitution de l'acide acétique. La principale difficulté de ces recherches a été le peu de solubilité des substances étudiées, ce qui influait naturellement sur la précision des expériences.

Pour obtenir des dissolutions, je me suis servi des procédés décrits plus haut dans l'étude de l'aniline et de ses dérivés.

1. *Acide nitrobenzoïque.* Pf. 142 degrés (série méta).

Cet acide a été obtenu de la fabrique Kahlbaum, de Berlin, purifié et analysé par moi.

(*a*) Chaleur dégagée dans la combinaison avec Na^2O.

Acide solide, base et sel dissous :

$$Q = +7^{Cal},658.$$

Acide dissous, base et sel dissous :

Solution	2,9338 gr dans 1000 centimètres cubes....	+ 12,685 Cal
»	2,7225 »	+ 12,923
	Moyenne................	+ 12,804

(*b*) Chaleur absorbée dans la dissolution dans l'eau de 1 molécule exprimée en grammes de cet acide :

$$Q = -5^{Cal},146.$$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 342.

(*c*) Dissolution dans l'eau du sel Na de cet acide soigneusement desséché. 1 partie de sel dans 50 parties d'eau à peu près :

$$Q = -1^{Cal},270.$$

Dans cette dissolution, il y a d'abord une légère élévation de température, correspondant probablement à la formation d'un hydrate instable, puis abaissement de température.

(*d*) Décomposition de la dissolution de ce sel par HCl.

Sel (1 molécule exprimée en grammes)...	12^{lit}
HCl............................	2

$$Q' = +5^{Cal},013.$$

Sel (1 molécule exprimée en grammes)....	8^{lit}
HCl............................	2

$$Q' = +5^{Cal},065.$$

Il se forme un dépôt caséeux d'acide nitrobenzoïque. Ces nombres doivent être corrigés par la chaleur qui a été absorbée dans la dissolution d'un peu d'acide dans le liquide de l'expérience.

J'avais pris un excès de HCl de manière à avoir dans le premier cas $14^{lit},4$ de liquide pour 189 grammes de sel, dans le deuxième cas, $10^{lit},7$.

Les meilleures expériences donnent, pour la solubilité de l'acide nitrobenzoïque, 1 partie d'acide dans 85 parties d'eau à $16^{\circ},5$, qui était à peu près la température de mes expériences. Dans $14^{lit},4$ il y avait $33^{gr},7$ d'acide dissous, correspondant à une absorption de chaleur de $1^{Cal},045$; dans les $10^{lit},7$: $25^{gr},2$, correspondant à une absorption de $0^{Cal},777$.

Le premier nombre ainsi corrigé devient égal à

$$+6^{Cal},058.$$

Le deuxième nombre, à

$$+ 5^{Cal},842.$$

La moyenne des deux nombres égale

$$+ 5^{Cal},950,$$

ce qui donnerait pour la chaleur de formation du sel Na, en partant de l'acide solide, base et sel dissous,

$$13,7 - 5,950 = 7^{Cal},750,$$

nombre assez rapproché de celui qu'a donné l'expérience directe : $7^{Cal},658$.

C'est ce dernier nombre que nous adoptons.

(*c*) Action de l'eau sur la solution de ce sel (1 volume sel, 1 volume eau) :

$$Q = - 0^{Cal},060.$$

Pas de dépôt d'acide.

2. *Acide amido-benzoïque*. Pf. 172 degrés (série méta).

Cet acide a été obtenu également de la fabrique Kahlbaum, purifié et analysé par moi.

(*a*) Chaleur de combinaison avec Na^2O.
Acide non dissous, base et sel dissous :

$$Q = + 5^{Cal},098.$$

Tous les éléments étant dissous.
Solution : $8^{gr},5625$ dans 1000 centimètres cubes

$$Q = + 9^{Cal},258.$$

(*b*) Chaleur absorbée dans la dissolution de l'acide dans l'eau

$$Q = - 4^{Cal},160,$$

(*c*) Dissolution dans l'eau du sel Na de cet acide (1 partie de sel pour 55 parties d'eau à peu près)

$$Q = + 1^{Cal},358.$$

(*d*) Action de l'eau sur cette solution :

1 volume sel + $\frac{1}{2}$ volume d'eau .... + $0^{Cal},013$,
Sel (1 molécule dans 6 litres). Dilution au double. + $0^{Cal},015$.

(*e*) Composition de l'acide amidobenzoïque avec HCl. Acide amido non dissous, HCl et combinaison dissous :

$$Q = -1^{Cal},795.$$

(*f*) Même combinaison (tous les éléments étant dissous) :
Acide amidobenzoïque (1 molécule en grammes dans 16 litres).
HCl (1 molécule exprimée en grammes dans 2 litres).

$$Q = +2^{Cal},753,$$

Ce qui donnerait, pour la chaleur absorbée dans la dissolution de l'acide amidobenzoïque dans l'eau,

$$+4^{Cal},748,$$

nombre un peu supérieur à celui qui a été trouvé à l'aide de la chaleur de combinaison avec Na^2O, probablement par suite d'une légère décomposition de la combinaison formée avec HCl dans le dernier cas.

(*g*) Dissolution dans l'eau de la combinaison chlorhydrique :

$$Q = -6^{Cal},958.$$

(*h*) Action de l'eau sur cette dissolution (1 partie de combinaison chlorhydrique dans 40 parties d'eau) :

1 vol. comb. + $\frac{1}{2}$ vol. eau... — $0^{Cal},076$.

Il y a, comme on le voit, une légère décomposition de la combinaison formée par l'acide amidobenzoïque avec HCl.

(*i*) Décomposition du sel Na de l'acide amidobenzoïque par HCl pris en excès.

Après adjonction de HCl, l'acide amidobenzoïque reste dissous (sel, 1 molécule dans 12 litres) :

$$Q = 7^{Cal},172.$$

Ce nombre est à corriger de la manière suivante.

Il y a dans l'action de HCl sur l'amidobenzoate de soude deux effets différents :

1° Formation de NaCl dissous, correspondant à un dégagement de $13^{Cal},7$.

2° Combinaison de l'excès de HCl avec l'acide amidobenzoïque ainsi libéré dans le premier acte, ce qui, d'après les expériences citées plus haut, correspond à un dégagement de

$$+ 2^{Cal},753.$$

Nous avons donc pour l'état dissous de l'acide amidobenzoïque

$$13,70 + 2,753 - 7,172 = 9^{Cal},281,$$

au lieu de

$$9^{Cal},259,$$

trouvées directement.

Comme on le voit, ces nombres sont très-rapprochés l'un de l'autre.

Pour la chaleur dégagée de l'acide amidobenzoïque solide avec Na^2O dissous, le sel étant dissous, nous avons

$$13,70 + 2,753 - 7,172 - 4,160 = 5^{Cal},121$$

au lieu de 5,098 trouvées directement.

La Table suivante donne les résultats obtenus par moi pour les acides nitrobenzoïque et amidobenzoïque comparés à l'acide benzoïque.

Combinaisons avec la soude.

				Acide nitro-benzoïque.	Acide benzoïque.	Acide amido-benzoïque.
				Cal	Cal	Cal
Acide dissous.	Base dissoute.	Sel dissous.		12,804	13,500	9,270
» solide,	»	» dissous.		7,710	7,000	5,110
» dissous,	»	» solide..		14,074	12,700	7,874
» solide,	»	» solide..		8,980	6,200	3,725
Tous les corps étant séparés de l'eau et solides, ainsi que l'eau.............				20,1	17,4	14,9

CONCLUSIONS.

1° Comme on le voit par cette Table, l'introduction de NO^2 dans l'acide benzoïque influe d'une manière sensible sur la chaleur de combinaison avec la soude, surtout quand tous les corps sont séparés de l'eau. A l'état de dissolution, cette influence est beaucoup moins remarquable. Nous avons constaté plus haut un fait analogue pour l'introduction de 3 atomes de chlore pour l'acide acétique. Il paraîtrait donc que, dans ces conditions, l'introduction d'éléments électronégatifs dans le type acide n'influe que peu sur la chaleur dégagée dans la combinaison avec la soude, que nous regardons comme un type de base.

2° Il en est autrement du groupe NH^2. Il diminue considérablement la chaleur dégagée par l'acide amidobenzoïque, comparé à l'acide benzoïque, et cela dans tous les états; mais il ne joue pas néanmoins le rôle prépondérant qu'il semble avoir dans la série grasse.

3° Les acides amidés de la série grasse jouent le rôle d'acides bien plus faibles que les autres, comparables tout au plus à l'acide cyanhydrique; tandis que l'acide amidobenzoïque se rapproche sous ce rapport des acides carbonique et borique. Par exemple, dans le glycocolle (acide amido-acétique), l'introduction de NH^2 diminue la chaleur de combinaison avec la soude, tous les éléments étant dissous, de

$$13,3 - 2,87 = 10^{Cal},43;$$

tandis que, dans l'acide amidobenzoïque, cette influence n'est que de

$$13,5 - 9,27 = 4^{Cal},23.$$

Dans les deux cas, les produits de substitution paraissent avoir plus d'affinité pour les bases que pour l'acide chlorhydrique. Ce contraste rappelle celui qui existe entre les

alcools de la série grasse et les phénols, au point de vue de la chaleur dégagée par leurs combinaisons avec les bases.

IV. — Dérivés du phénol.

Les substances sur lesquelles j'ai opéré proviennent en partie de la fabrique Kahlbaum, et, dans ce cas, je les ai purifiées et analysées moi-même. Pour d'autres, je suis redevable à M. Beilstein, de Saint-Pétersbourg. La difficulté principale de ces recherches a été également la très-faible solubilité de toutes les substances étudiées.

1. *Mononitrophénol volatil* (ortho).

(*a*) Chaleur dégagée dans la combinaison avec Na^2O.

Substance non dissoute, base et sel dissous : Na^2O (1 molécule exprimée en grammes dans 2 litres).

Réaction rapide et très-nette.

$$Q = 2^{Cal},972.$$

Substance dissoute, base et sel dissous :

Même solution de soude. Substance, $1^{gr},2255$ (précision d'à peu près $\frac{1}{20}$).

$$Q = 9^{Cal},337.$$

(*b*) Chaleur absorbée dans la dissolution dans l'eau du sel Na de ce nitrophénol (1 partie de sel dans 71 parties d'eau à peu près) :

$$Q = -3^{Cal},275.$$

(*c*) Décomposition du sel en solution par HCl avec précipitation du nitrophénol dont une partie reste dissoute :

Sel (1 molécule exprimée en grammes dans 8 litres).

HCl (1 molécule exprimée en grammes dans 2 litres).

$$Q' = +9^{Cal},967.$$

Ce nombre doit être corrigé pour la chaleur absorbée par la dissolution d'une petite quantité de substance. Après

l'adjonction de HCl, j'avais 10 litres de liquide correspondant à 1 molécule de sel en grammes mis en expérience. Dans ces 10 litres, il peut se dissoudre au plus 15 grammes de nitrophénol ($1^{gr},5$ au litre), ce qui correspond à une absorption de chaleur de

$$0^{Cal},686.$$

Le nombre corrigé devient

$$10^{Cal},654,$$

ce qui donne pour la chaleur correspondante à la formation du sel Na, en partant du nitrophénol solide :

$$13,7 - 10,654 = 3\overset{Cal}{,}046$$

L'expérience directe a donné............... 2,972

nombre, comme on le voit, très-rapproché.

Vu la netteté de l'expérience directe, nous nous en tiendrons néanmoins au nombre qu'elle a fourni.

La Table suivante donne les quantités de chaleur correspondant à la formation du sel de soude de ce nitrophénol à divers états :

					Cal
Substance	dissoute,	base dissoute,	sel dissous	.....	9,337
»	solide,	»	»	......	2,972
»	dissoute,	»	» solide	......	12,612
»	solide,	»	»	......	6,284
Tous les corps étant séparés dans l'eau et solides, aussi bien que celle-ci				....	17,4

2. *Mononitrophénol non volatil* (para).

(*a*) Chaleur dégagée dans sa combinaison avec Na^2O.

Substance non dissoute, base et sel dissous.

Solution de Na^2O (1 molécule exprimée en grammes dans 6 litres).

Moyenne de cinq expériences différant entre elles à peu près de $\frac{1}{30}$:

$$Q = 4^{\text{Cal}},09.$$

Réaction lente et peu nette.

La correction pour le refroidissement monte à $\frac{1}{14}$ de $t_1 - t$. Une partie du sel formé est précipitée et ne se dissout que lentement, ce qui rend ces expériences moins nettes que pour l'isomère précédent.

Substance dissoute, base et sel dissous :
Soude (1 molécule exprimée en grammes dans 2 litres).

Ce nitrophénol est beaucoup plus soluble que le nitrophénol volatil, et je suis parvenu à en obtenir des solutions contenant jusqu'à $9^{\text{gr}},1$ par litre :

$$Q = 8^{\text{Cal}},927.$$

(*b*) Chaleur absorbée dans la dissolution dans l'eau de 1 molécule exprimée en grammes de cette substance :

$$Q = -4^{\text{Cal}},837.$$

La chaleur absorbée ou dégagée dans la dissolution du sel Na n'a pu être déterminée d'une manière suffisamment exacte; car, dans la dissolution, il y a d'abord une rapide élévation de température, correspondant à la formation d'un hydrate instable et peu soluble, qui se dissout lentement avec absorption de chaleur; en somme, il y a un léger dégagement de chaleur, que je ne suis pas parvenu à mesurer avec précision.

Le sel, qui est très-hygroscopique, doit être soigneusement desséché et ne perd ses dernières traces d'eau que vers 130 degrés. Il prend, dans ces conditions, une magnifique coloration rouge, qui tourne à l'orangé dès que le sel a attiré un peu d'humidité.

(*b*) Décomposition de la solution du sel (1 partie dans 50 parties d'eau à peu près) par une solution de HCl (1 molé-

cule exprimée en grammes dans 2 litres), le nitrophénol dégagé restant dissous :

$$Q = +4^{Cal},845,$$

ce qui donne pour la formation du sel Na, tout étant dissous :

$$13,7 - 4,835 = 8^{Cal},855.$$

Trouvé directement :

$$8^{Cal},927.$$

La précision des deux expériences étant la même, nous prenons la moyenne des deux nombres, qui sera

$$8^{Cal},890.$$

3. *Monochlorophénol* (méta).

(*a*) Chaleur dégagée dans la combinaison avec N^2O.

Substance non dissoute, base dissoute (1 molécule exprimée en grammes dans 2 litres); sel dissous :

$$Q = 7^{Cal},165.$$

Substance dissoute, $7^{gr},8$ au litre; base dissoute (1 molécule exprimée en grammes dans 2 litres); sel dissous :

$$Q = 7^{Cal},820.$$

(*b*) Effet thermique de la dissolution dans l'eau d'une molécule en grammes de cette substance :

$$Q = -0^{Cal},655.$$

Je ne suis pas parvenu à obtenir le sel de soude de ce corps à l'état de pureté en quantité suffisante pour pouvoir l'étudier au point de vue thermochimique.

4. *Dichlorophénol.*

Point d'ébullition de 213 à 240 degrés.

(*a*) Chaleur de combinaison avec Na^2O.

Substance solide; base dissoute (1 molécule exprimée en grammes dans 2 litres); sel dissous :

$$Q = 4^{Cal},773.$$

Substance dissoute, $2^{gr},8085$ dans 1 litre; base dissoute (1 molécule exprimée en grammes dans 2 litres); sel dissous :

$$Q = 9^{Cal},064.$$

(*b*) Chaleur absorbée dans la dissolution de la substance (1 molécule exprimée en grammes) :

$$Q = -4^{Cal},291.$$

Un essai de dissolution du sel Na m'a montré qu'il se produisait, dans ce cas, une décomposition partielle avec dégagement d'une huile qui finissait par se solidifier.

Cette instabilité du sel a rendu son étude impossible.

Les résultats partiels auxquels je suis parvenu ne me permettent de comparer les substances que j'ai étudiées avec le phénol et l'acide picrique étudiés par M. Berthelot ([1]) qu'à l'état de dissolution, agissant sur Na^2O dissoute, pour former des sels dissous.

La Table qui suit se rapporte à cet état :

	Cal
Phénol	7,400
Mononitrophénol (ortho)............	9,337
» (para)	8,890
Monochlorophénol (méta)	7,820
Dichlorophénol....................	9,064
Acide picrique (phénol trinitré).....	13,800

En prenant dans ce Tableau la différence entre les chaleurs de neutralisation de l'acide picrique (phénol trinitré) et du phénol, et divisant cette différence par 3, nous avons $+2^{Cal},13$, correspondant à l'introduction de NO^2 dans le phénol.

Si nous ajoutons ce nombre avec $7^{Cal},4$, le nombre calculé correspondant pour le phénol mononitré deviendrait $9^{Cal},53$, valeur assez rapprochée de celle que j'ai obtenue en fait pour la modification ortho du nitrophénol (9,34)

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 303, 312 et 328.

et peu éloignée également de celle qui correspond au mononitrophénol para (8,89).

On peut conclure de là que la chaleur de combinaison des produits de substitution du phénol augmente proportionnellement au nombre de fois que le résidu NO^2 y est introduit.

Dans ces conditions, la chaleur de combinaison du dinitrophénol dissous (Na^2O dissous, sel dissous) doit être voisine de $11^{Cal},66$; elle variera un peu d'un isomère à l'autre, de même que cela a lieu pour le phénol mononitré.

Le Tableau précédent démontre également que l'introduction de NO^2 joue dans le phénol un rôle beaucoup plus considérable, quant à la chaleur de la combinaison de la substance avec Na^2O (à l'état de dissolution) que l'introduction de Cl.

L'introduction de AzO^2, pris une fois, correspond à peu près à celle de 2 Cl sous ce rapport.

Un fait analogue a déjà été constaté par moi dans l'étude des produits de substitution de l'aniline.

NOTICE SUR LES TRAVAUX DE M. JOHN BENNET LAWES, A ROTHAMSTED, COMTÉ DE HERTFORD (HARPENDEN STATION);

Par M. HERVÉ MANGON.

Au moment où l'on s'occupe en France avec zèle de tout ce qui concerne l'agriculture et, en particulier, de la constitution des stations agricoles, il est utile de faire connaître, avec quelques détails, le bel et rare exemple de persévérance et de libéralité donné par M. Lawes, en hommage à la science.

M. J.-B. Lawes, encore étudiant à Oxford, avait été vivement impressionné par la lecture des OEuvres de

Théodore de Saussure. En quittant l'Université, il se hâta d'aller à Londres compléter ses études de Chimie, et, en 1834, à peine âgé de vingt-trois ans, il organisa, dans le domaine de Rothamsted, où il était né, ses premières cultures expérimentales.

Dès la seconde ou la troisième année de ses essais, M. Lawes constata d'une manière certaine l'influence favorable sur beaucoup de plantes des phosphates de chaux des os ou de l'apatite, employés à l'état pur, ou mieux encore après avoir été traités par les acides forts.

M. Lawes comprit l'importance de ces observations : elles lui ouvrirent la double carrière d'industriel et d'agronome qu'il devait parcourir d'une manière si brillante.

Dès 1841, une partie considérable des terres de Rothamsted fut traitée par les engrais phosphatés, et, en 1842, M. Lawes n'hésitait pas à créer à grands frais à Deptford, près de Londres, une usine pour la préparation des engrais solides ou pulvérulents connus depuis sous le nom de *superphosphates*. Pour alimenter cette fabrication, il rechercha et mit en exploitation des gisements de phosphates minéraux dans les comtés de Suffolk, de Cambridge et même à l'étranger.

L'usine de Deptford fut bientôt insuffisante pour répondre aux besoins de la consommation et M. Lawes monta à Barking une seconde usine occupant une superficie de 40 hectares, contenant 43 chambres de plomb, pouvant fournir par an jusqu'à 20 000 tonnes d'acide sulfurique, entièrement employé à la préparation des superphosphates.

M. Lawes conserva jusqu'en 1872 la direction de ses usines de Deptford et de Barking; mais désirant à cette époque, comme il le dit lui-même, *consacrer entièrement le reste de ses jours à la science agronomique*, il vendit pour 7 500 000 francs ses usines et ses gisements de phosphates, dont le produit s'élevait depuis longtemps déjà à la somme de 1 500 000 francs par année.

Ces dates et ces chiffres, relatifs à la carrière industrielle si honorable de M. Lawes, étaient nécessaires à rappeler pour montrer les services rendus par ce savant à la fabrication et à la vulgarisation des engrais phosphatés, à peine signalés avant lui, et d'une si grande importance aujourd'hui pour l'agriculture du monde entier.

Les nombreuses occupations pratiques et industrielles de M. Lawes ne lui firent pas négliger de poursuivre ses recherches scientifiques, qui doivent surtout nous occuper ici.

L'habitation de M. Lawes, à Rothamsted (comté de Hertford), est un vieux château élevé au milieu d'un parc planté d'arbres magnifiques. Les bâtiments de la ferme, les 130 hectares en culture, les 14 hectares consacrés aux champs d'expériences et le laboratoire sont à une petite distance du parc et du château.

Le laboratoire avait été installé, à l'origine, dans une ancienne grange voisine des étables; mais un comité d'agriculteurs a fait construire, à l'aide d'une souscription, un nouveau laboratoire et en a fait don à M. Lawes, en juillet 1855, *comme témoignage de gratitude pour les éminents services qu'il a rendus à la science et à la pratique de l'agriculture.*

Le nouveau laboratoire, construit en pierre et en brique, occupe une surface de près de 500 mètres carrés; son style s'harmonise avec la beauté du parc et du château. Le rez-de-chaussée sert aux manipulations. La galerie du premier étage renferme la bibliothèque et la collection des vingt-cinq mille échantillons de matières recueillies et analysées depuis l'origine des travaux.

M. Lawes a voulu assurer à jamais la continuation de son œuvre, et il a fait don, il y a quelques années, au laboratoire agronomique de Rothamsted d'une somme de 2500000 francs, dont le revenu, après sa mort, doit servir à couvrir les frais que nécessitent des expériences conduites sur une aussi vaste échelle.

En 1843, M. Lawes attacha à son laboratoire agrono-

mique de Rothamsted M. Gilbert, né à Hull, et de quelques années seulement plus jeune que lui. Depuis cette époque, M. Gilbert a consacré sa science éprouvée et son zèle infatigable à l'œuvre de Rothamsted. Il habite un charmant cottage, construit à son intention non loin du laboratoire où s'écoulent toutes les heures de sa vie scientifique. M. Lawes a trouvé chez M. Gilbert l'associé le plus dévoué et l'ami le plus fidèle.

Les immenses travaux poursuivis à Rothamsted par M. Lawes depuis quarante-cinq ans peuvent se partager en deux classes principales : les uns se rapportent à la culture des plantes soumises à l'action de divers agents ; les autres ont pour but l'étude de la nourriture et du développement des animaux. Nous nous occuperons d'abord de ces dernières recherches, non moins importantes que les premières, mais beaucoup moins connues du public agricole et des savants français.

Les recherches exécutées à Rothamsted sur l'alimentation du bétail se distinguent de la plupart des travaux de même genre entrepris ailleurs, par le soin apporté à laisser les sujets en expérience dans les conditions ordinaires de la pratique : aucun appareil ne gêne leur respiration, leurs mouvements sont libres comme dans une étable ordinaire ; l'expérience n'est pas limitée à quelques heures, elle se prolonge pendant des semaines et quelquefois pendant des mois entiers ; la nourriture enfin est celle dont la pratique a fait connaître les qualités. On se borne à peser et à analyser les aliments et les déjections. Quand l'expérience doit prendre fin, l'animal est sacrifié et soumis *tout entier* à l'analyse, pour qu'il ne puisse rester aucun doute sur le poids *total* ou la *nature* des éléments organiques produits pendant la durée des observations.

A Rothamsted les essais se font toujours en grand, pour écarter autant que possible l'influence des circonstances accidentelles ; les expériences dont il s'agit ont donc porté sur plusieurs centaines de têtes.

Le développement relatif des principaux organes a été directement apprécié sur deux vaches, deux génisses, quatorze bœufs, un agneau, deux cent quarante-neuf moutons et cinquante-neuf cochons.

Les proportions d'eau, de graisse, de substance azotée et de matières minérales ont été déterminées dans plusieurs parties séparées et dans le *corps entier* d'un veau, de deux bœufs, d'un agneau, de quatre moutons et de deux cochons.

Il serait impossible de résumer ici les vingt et un Mémoires détaillés où sont consignés les résultats de ces longues et pénibles recherches; qu'il nous suffise de dire qu'elles ont eu principalement pour but :

1° De déterminer le poids et la nature des éléments nécessaires soit pour entretenir un poids vivant donné, soit pour produire un accroissement déterminé de ce poids vivant;

2° De faire connaître la proportion normale et le développement relatif des principaux organes des animaux;

3° De faire l'analyse élémentaire et immédiate d'animaux dans différentes conditions d'âge et d'engraissement;

4° D'apprécier la composition des aliments et des déjections, afin d'évaluer les pertes dues à la respiration et à la transpiration, c'est-à-dire la dépense même de l'animal considéré comme appareil de production de la viande ou du fumier.

Ces recherches, indépendamment de leurs résultats directs, ont encore fourni de précieux renseignements sur la nature des aliments consommés par le travail musculaire, sur l'origine de la graisse accumulée dans le corps des animaux, et enfin sur les caractères comparatifs de la viande et des légumes dans l'alimentation de l'homme lui-même.

Les études sur le développement des animaux peuvent être sans inconvénient interrompues et reprises à diverses époques. Au contraire, les travaux sur la croissance des plantes soumises à divers régimes ne souffrent pas la moindre interruption et sont en effet poursuivies sans relâche à Rothamsted depuis près de quarante-cinq ans. Il

n'existe pas d'exemple d'expériences culturales continuées pendant aussi longtemps, et la durée seule des recherches de Rothamsted leur donne un intérêt facile à apprécier ([1]).

La surface des terrains consacrés aux cultures expérimentales est de 14 hectares, divisés en près de 300 parcelles. La même espèce de plante est cultivée chaque année sur différentes parcelles sans fumier, avec du fumier de ferme et avec divers engrais chimiques. Il existe ainsi à Rothamsted des parcelles qui, depuis trente-six ans en ce moment, n'ont point cessé de porter du blé ou d'autres céréales, sans avoir reçu pendant cette longue période aucune matière fertilisante étrangère au sol ou à l'air.

Depuis quelques années d'autres parcelles sont soumises à un assolement véritable, dans lequel on fait varier, d'année en année, tantôt la plante, tantôt le fumier, tantôt les deux éléments à la fois. Les expériences ainsi conduites exigent de longues années pour manifester leurs résultats, mais elles fourniront aux agriculteurs qui viendront après nous des renseignements pratiques ou théoriques qui manquent absolument aujourd'hui et qui n'auraient jamais été recueillis si la générosité de M. Lawes n'avait pas assuré pour toujours la continuation des travaux du laboratoire de Rothamsted.

Chaque année on pèse et on analyse le produit des récoltes obtenues sur toutes les parcelles des champs d'expériences, on note le poids et la nature des engrais employés, enfin on mesure et on analyse l'eau de pluie tombée, et l'on détermine la proportion de l'eau évaporée et infiltrée dans le sol. Les éléments les plus importants de la culture sont ainsi réunis avec ordre et constituent les archives les plus précieuses pour les études agronomiques.

Les Mémoires imprimés sur les observations faites au

([1]) La première station agronomique établie en Allemagne, celle de Möckern, date seulement de 1852.

laboratoire de Rothamsted au sujet des plantes cultivées sont au nombre de quarante et forment plusieurs Volumes, composés en grande partie de Tableaux de chiffres, car M. Lawes tient à livrer aux savants tous les éléments de ses études. On trouvera dans l'Ouvrage de M. Ronna [1] un résumé de cette partie de l'œuvre de Rothamsted, qu'il serait impossible d'analyser ici avec détail.

L'Angleterre est, par excellence, un pays d'herbage. M. Lawes ne pouvait donc pas manquer de porter son attention sur le développement des prairies permanentes. Ses essais à cet égard remontent maintenant à vingt-trois ans. La détermination botanique des espèces et des variétés de plantes de prairies soumises à divers traitements devait s'ajouter au dosage chimique des éléments de la récolte. Ce travail botanique a nécessité pendant plusieurs années le concours d'un ou deux savants distingués et d'un grand nombre d'aides, pour déterminer, non plus par aperçu, comme on le fait quelquefois, mais d'une manière exacte, le nombre et le poids de chaque espèce de plantes dans l'étendue totale de la parcelle considérée.

L'influence des principaux engrais sur la constitution des prairies situées dans des conditions analogues à celles de Rothamsted est maintenant bien connue, et cette série de recherches figure assurément parmi les plus utiles et les plus intéressantes de celles qui ont été entreprises par M. Lawes.

On doit encore mentionner parmi les travaux dus au laboratoire de Rothamsted :

1° Six Mémoires importants sur l'utilisation des eaux d'égout et sur l'influence des fourrages obtenus sur la qualité du lait des vaches qui les consomment;

2° Un Mémoire sur le maltage et sur la valeur alimentaire du produit de cette opération;

---

[1] *Rothamsted : trente années d'expériences agricoles de MM. Lawes et Gilbert*, par A. Ronna. Paris, 1877.

3° De nombreuses recherches sur la valeur des farines provenant de blés diversement fumés;

4° Enfin une étude sur l'épuisement des terres et le calcul de l'indemnité due au fermier sortant. La Science peut seule fournir les éléments de cette importante question de droit rural, et M. Lawes aura l'honneur d'avoir été des premiers à en chercher la solution.

Pendant sa longue existence, le laboratoire de Rothamsted est souvent intervenu dans les questions d'Agriculture scientifique qui s'agitaient sur le continent. Sans parler des discussions violentes de Liebig avec les chimistes anglais, qu'il nous soit seulement permis de rappeler que les idées justes et pratiques de M. Lawes le conduisaient aux succès les plus incontestables dans l'exploitation de sa ferme et dans la direction de ses usines, tandis que les théories abstraites de Liebig amenaient l'échec éclatant de sa fabrique d'engrais vitrifiés et de ses cultures.

Les expériences de M. Boussingault, l'illustre doyen de la Section d'Économie rurale de l'Académie des Sciences ont été souvent répétées avec soin à Rothamsted. Inutile d'ajouter que ces essais, confiés à des chimistes n'ayant point à l'avance de parti pris et habitués à l'exactitude des observations, ont toujours vérifié, dans leurs moindres détails, les travaux de M. Boussingault.

En résumé, M. Lawes a été l'un des premiers et le plus actif propagateur des engrais phosphatés. Il poursuit depuis quarante-cinq ans, par lui-même ou avec l'aide de ses collaborateurs, une série de recherches agricoles qui, par leur nombre, leur intérêt ou leur durée, présentent une importance hors ligne. Les Volumes de chiffres et les milliers d'échantillons recueillis à Rothamsted forment une mine précieuse où les agriculteurs puiseront toujours des renseignements utiles aux progrès de la Science et de la pratique. On doit enfin à M. Lawes d'avoir assuré pour toujours l'existence de son magnifique établissement agro-

nomique par un acte de munificence dont il serait impossible de trouver en Europe un second exemple. M. Lawes a donc réalisé, à Rothamsted, le grand projet d'études agricoles et d'expériences culturales que Lavoisier, en 1788, avait commencé à organiser dans sa belle propriété de Freschines, près de Blois.

RECHERCHES SYNTHÉTIQUES SUR LA SÉRIE URIQUE;

PAR M. E. GRIMAUX.

DEUXIÈME MÉMOIRE (1).

Synthèse des dérivés de la série de l'alloxane.

Tous les composés de la série de l'alloxane peuvent être rattachés à l'acide malonique $C^3H^4O^4$ ou à ses produits de substitution, l'acide oxymalonique ou tartronique $C^3H^4O^5$, l'acide dioxymalonique ou mésoxalique $C^3H^4O^6$, l'acide amidomalonique $C^3H^3(AzH^2)O^4$, etc., etc. En s'unissant à l'urée avec élimination de 2 molécules d'eau, ces acides donnent naissance aux termes principaux de la série alloxanique :

$C^3H^4O^4$ Acide malonique.	$C^3H^3(OH)O^4$ Acide tartronique.
$C^3H^2O^2(COAz^2H^2)$ Malonylurée.	$C^3H^2(OH)O^2(COAz^2H^2)$ Tartronylurée (acide dialurique).
$C^3H^2(OH)^2O^4$ Acide mésoxalique.	$C^3H^3(AzH^2)O^4$ Acide amidomalonique.
$C^3H^2(OH)^2O^2(COAz^2H^2)$ Mésoxalylurée (à 100°) (alloxane).	$C^3H^3(AzH^2)O^2(COAz^2H^2)$ Amidomalonylurée (uramile).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XI, p. 358; 1877.

Ces premiers dérivés, en s'unissant entre eux avec une nouvelle élimination d'eau, donnent naissance à des termes plus complexes; ainsi l'acide hydurilique $C^8H^6Az^4O^6$ se forme par l'union de la malonylurée et de l'acide dialurique; l'alloxantine $C^8H^4Az^4O^7$ résulte de la combinaison de l'alloxane et de l'acide dialurique.

L'acide malonique pouvant être converti en acide tartronique, acide mésoxalique, etc., on peut de même transformer la malonylurée en tartronylurée, en mésoxalylurée, et obtenir, en partant de ce corps, tous les dérivés de la série de l'alloxane; c'est ce qui résulte des magnifiques recherches de M. Baeyer, publiées en 1863 et 1864.

Pour reproduire par synthèse les composés de la série de l'alloxane, j'ai donc cherché à obtenir la malonylurée en unissant l'acide malonique et l'urée avec élimination de 2 molécules d'eau.

Quand on chauffe à 125 degrés un mélange équimoléculaire d'acide malonique et d'urée, on constate au bout de quelques heures une réaction partielle et la formation d'un dérivé urique, donnant une coloration pourpre par l'action successive de l'acide azotique et de l'ammoniaque. Mais, à cette température voisine de son point de fusion, l'acide malonique se décompose peu à peu, et l'on n'obtient que très-peu de produit. J'ai pensé alors à employer comme déshydratant l'oxychlorure de phosphore, qui m'avait déjà servi à déshydrater l'acide oxalurique pour le transformer en acide parabanique.

On mélange intimement 1 partie d'acide malonique, 1 partie d'urée, et l'on ajoute 1 partie d'oxychlorure de phosphore. On chauffe le tout au bain-marie pendant deux heures, et l'on reprend la masse par 10 parties d'eau bouillante. On laisse refroidir jusqu'à 20 degrés; on filtre pour séparer une substance jaune, floconneuse, peu soluble, puis on abandonne la liqueur à elle-même pendant vingt-quatre heures; il se dépose alors une masse

cristalline de malonylurée, encore mêlée d'une petite quantité de matière jaune. Pour purifier la malonylurée, on la reprend par cinquante fois son poids d'alcool bouillant, puis on la fait recristalliser dans dix fois son poids d'eau.

On n'obtient, après toutes ces cristallisations, qu'un faible rendement en malonylurée pure, car il est seulement de 20 à 25 pour 100 de l'acide malonique mis en réaction.

La malonylurée se présente sous la forme de prismes transparents, incolores ou un peu jaunâtres, efflorescents et perdant toute leur eau de cristallisation à 100 degrés. Séchée à cette température, elle a donné à l'analyse des chiffres concordant avec la formule $C^4H^4Az^2O^3$:

I. 0,485 de matière ont donné 0,673 d'acide carbonique et 0,140 d'eau.

II. 0,334 de matière ont donné $53^{cc},9$ d'azote, à la température de $10°,4$ et sous la pression de 753 millimètres.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé ($C^4H^4Az^2O^3$).
C..........	37,84	»	37,50
H..........	3,20	»	3,12
Az..........	»	21,58	21,88
O..........	»	»	37,50
			100,00

Les réactions de ce corps prouvent sa parfaite identité avec la malonylurée dérivée de l'acide urique.

Par une ébullition de quelques minutes avec l'acide azotique, la malonylurée se convertit en un dérivé nitré, l'*acide dilitsurique* $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^3$, cristallisant en fines aiguilles blanches, dont la solution aqueuse est jaune et précipite en blanc l'ammoniaque et les sels ammoniacaux. Le dérivé nitrosé, la nitrosomalonylurée (*acide violurique*) $C^4H^3(AzO)Az^2O^3$, se prépare facilement à l'état de sel de potassium quand on chauffe au bain-marie la malonylurée

avec de l'azotite de potassium dissous dans l'eau. Il se développe immédiatement une coloration pourpre intense, et la liqueur se remplit bientôt de lames violettes de violurate de potassium, qui deviennent d'un beau bleu quand on les sèche à 100 degrés.

Pour préparer le dérivé dibromé (*acide dibromobarbiturique*) $C^4H^2Br^2Az^2O^3$, on chauffe la malonylurée avec trois fois son poids de brome et une fois son poids d'eau à 100 degrés pendant deux heures. On sépare la matière solide par filtration à la trompe, on dissout le résidu dans l'éther, on évapore l'éther et l'on reprend la masse par dix fois son poids d'eau bouillante. Il faut avoir soin de ne pas prolonger l'action de l'eau, qui la convertirait en alloxane. Par cristallisation dans l'eau, on obtient la dibromomalonylurée sous la forme de petites tables brillantes et nacrées, que l'hydrogène sulfuré transforme en alloxantine.

Les dérivés nitré, nitrosé et dibromé sont ceux que l'on obtient directement au moyen de la malonylurée; c'est par la transformation de ces dérivés que j'ai préparé les autres termes de la série de l'alloxane.

Ainsi l'uramile ou amidomalonylurée $C^4H^3(AzH^2)Az^2O^3$ a été obtenue par la réduction du dérivé nitré ou du dérivé nitrosé par le chlorure stanneux, et le thionurate d'ammoniaque $C^4H^3Az^3SO^6(AzH^4)^2$ par l'action du sulfite d'ammoniaque sur l'acide violurique.

Quant à l'alloxantine, elle a été préparée au moyen de la malonylurée dibromée, réduite par l'hydrogène sulfuré :

$$\underbrace{2(C^4H^2Br^2Az^2O^3)}_{\text{Malonylurée dibromée.}} + \underbrace{H^2S}_{\text{Hydrogène sulfuré.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

$$= \underbrace{C^8H^4Az^4O^7}_{\text{Alloxantine.}} + \underbrace{4HBr}_{\text{Acide bromhydrique.}} + \underbrace{S}_{\text{Soufre.}}$$

On dissout la malonylurée dibromée dans dix fois son poids d'eau bouillante, on place la solution dans un bain-marie chauffé à 80 degrés, et l'on y dirige pendant douze heures un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre la liqueur bouillante pour séparer le soufre, et, après vingt-quatre heures, on recueille des cristaux d'alloxantine. L'alloxantine se caractérise facilement par ses réactions ; sa solution donne avec l'eau de baryte un précipité violet intense, qui devient blanc par l'ébullition ; chauffée avec une solution de chlorhydrate ou d'oxalate d'ammoniaque, elle se remplit de fines aiguilles d'uramile.

Enfin les agents oxydants la transforment en alloxane $C^4H^2Az^2O^4$. C'est par cette réaction que l'alloxane a été préparée : on délaye l'alloxantine dans deux fois son poids d'eau, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique et l'on chauffe jusqu'à dissolution. La liqueur, refroidie, donne de beaux cristaux d'alloxane à 4 molécules d'eau.

Enfin, pour obtenir la murexide cristallisée, on convertit l'alloxantine en uramile par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'on traite l'uramile par l'oxyde de mercure, en opérant comme l'indiquent Liebig et Wöhler (¹) :

$$2\underbrace{[C^4H^3(AzH^2)Az^2O^3]}_{\text{Uramile.}} + O = H^2O + \underbrace{C^8H^4Az^5O^6.(AzH^4)}_{\text{Murexide.}}$$

J'ai ainsi préparé tous les termes de la série de l'alloxane par transformation de la malonylurée synthétique.

Dans l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le mélange d'acide malonique et d'urée, il se forme, outre la malonylurée, des substances amorphes jaunes peu solubles. Ces substances paraissent être des produits de condensation de la malonylurée ; on peut, en effet, les obtenir en traitant par l'oxychlorure de phosphore de la malonylurée provenant de l'acide urique.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 1838, t. LXVIII, p. 331.

De plus, on les transforme en malonylurée dibromée en les chauffant à 100 degrés avec de l'eau et du brome.

La malonylurée dibromée $C^4H^2Br^2Az^2O^3$ a été caractérisée par sa forme cristalline, par sa transformation en alloxantine sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, et par un dosage de brome.

0,357 de matière ont donné 0,469 de bromure d'argent.

	Trouvé.	Calculé.
Brome.............	55,89	56,29

On peut également faire la synthèse des dérivés uriques en traitant l'acide tartronique (oxymalonique) $C^4H^4O^5$ par l'urée et l'oxychlorure de phosphore.

Le produit de la réaction, probablement l'oxymalonylurée (acide dialurique) $C^4H^3(OH)Az^2O^3$, n'a pas été isolé; mais, traité par l'acide azotique et l'ammoniaque, il fournit la coloration pourpre qui caractérise l'acide urique ou ses dérivés immédiats. Cette réaction permet, par conséquent, de reconnaître l'acide malonique ou l'acide tartronique; il suffit de chauffer une trace de l'un de ces acides avec de l'urée et quelques gouttes d'oxychlorure de phosphore pour obtenir une masse boursouflée qui donne une couleur rouge intense par l'action successive de l'acide azotique et de l'ammoniaque, absolument comme le ferait l'acide urique.

La synthèse des dérivés uriques de la série de l'alloxane prouve que ces corps sont bien des uréides, c'est-à-dire qu'ils représentent des sels d'urée moins de l'eau. Gerhardt, le premier, avait indiqué cette relation pour l'acide allophanique, l'acide oxalurique et l'acide parabanique; M. Berthelot, en 1860, rangeait tous les dérivés uriques parmi les uréides, en considérant l'alloxane comme de la mésoxalylurée et l'acide urique comme une diuréide tartronique; enfin M. Baeyer, en découvrant la malonylurée et ses nombreux produits de substitution, en la dé-

doublant en urée et acide malonique, avait mis hors de doute que les dérivés uriques sont des urées composées dérivant d'acides à 2 atomes de carbone pour la série parabanique, d'acides à 3 atomes de carbone pour la série alloxanique.

La synthèse a confirmé entièrement les vues de M. Baeyer et de ses prédécesseurs et permet d'établir les formules de constitution de ces corps.

De la formule de structure de la malonylurée

$$\left.\begin{array}{l} CO - AzH \\ \mid \\ CH^2 \\ \mid \\ CO - AzH \end{array}\right\rangle CO = C^4H^4Az^2O^3,$$

on déduit celles des autres termes de la série qui présentent, avec la malonylurée, les mêmes rapports que les produits de substitution de l'acide malonique avec celui-ci.

La *synthèse totale de tous les dérivés uriques* se trouve ainsi réalisée par les recherches que je viens d'exposer, mes travaux précédents ([1]) ayant fait connaître la synthèse de l'allantoïne (diuréide glyoxylique) et de l'acide parabanique ou oxalylurée.

SUR LES MACHINES MAGNÉTO-ÉLECTRIQUES DU GENRE DE CELLE DE GRAMME;

PAR M. ANTOINE BREGUET.

J'ai publié dans le Tome XVI de ce Recueil ([2]) une étude sur les machines de Gramme et d'Alteneck. Je demande à

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série; 1877, t. XI, p. 358 et suivantes.

([2]) *Ibid.*, 5e série; janvier 1879.

revenir aujourd'hui sur cette dernière machine, afin de rectifier une erreur d'attribution qui n'infirme d'ailleurs en rien les conséquences théoriques de mon travail.

Le circuit que j'ai présenté (p. 16) sous le nom de *circuit Von Alteneck* n'est pas en réalité celui qu'a découvert cet ingénieux physicien. Croyant comprendre son mode d'enroulement, j'en ai moi-même imaginé un nouveau que je lui ai attribué, faute d'un examen attentif.

Par une coïncidence singulière, un ingénieur allemand, M. Frölich ([1]), qui, comme moi, voulait décrire l'enroulement Alteneck, a de son côté fourni une solution qui n'est ni celle qu'il voulait donner ni la mienne. Il existe donc, en dehors de la machine de Gramme, trois circuits différents qui permettent chacun de réaliser une machine magnéto-électrique à courants intermittents et de même signe.

Je vais les passer rapidement en revue.

Solution Alteneck. — Le fil est enroulé longitudinalement sur un cylindre dont la *fig.* 1 représente une des bases. Toutes les spires traversent la base opposée suivant un de ses diamètres. En partant de 1, le fil traverse la base supérieure suivant 1.2, puis revient en 3 par un diamètre de la base inférieure, retourne en 4 au-dessus du cylindre, puis en 5 par un nouveau diamètre sous la face opposée, et ainsi de suite jusqu'à son retour en 1, où le circuit se ferme. La figure montre aussi comment chaque branche transversale est reliée aux huit secteurs métalliques sur lesquels appuient les deux balais frotteurs qui servent à recueillir les courants.

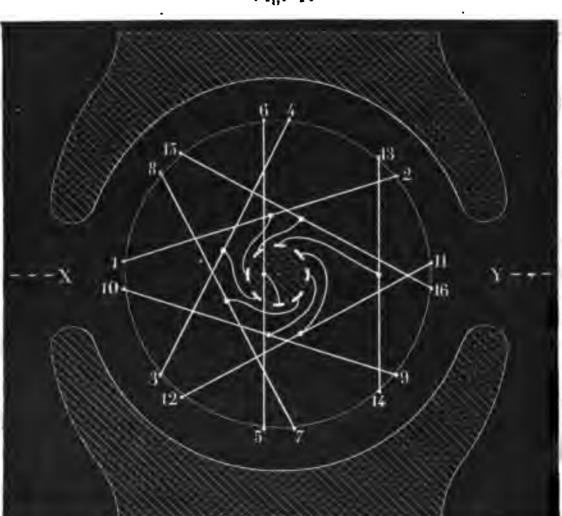
Le diamètre XY est celui sur lequel se trouvent les points de contact des balais et des secteurs. Les pôles de l'aimant excitateur s'étendent au-dessus et au-dessous de ce diamètre.

([1]) FRÖLICH, *Die Lehre von der Elecktricität und dem Magnetismus*, p. 287; 1878.

Solution Frölich. — Les branches transversales inférieures, cachées dans la figure, sont encore, comme tout à l'heure, des diamètres du cylindre. Les branches supérieures sont des cordes représentées en traits pleins. La *fig.* 2 se comprend ainsi d'elle-même.

Troisième solution. — Le circuit que j'ai imaginé (*fig.* 3) a été décrit dans mon premier Mémoire sous le

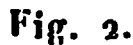
Fig. 1.

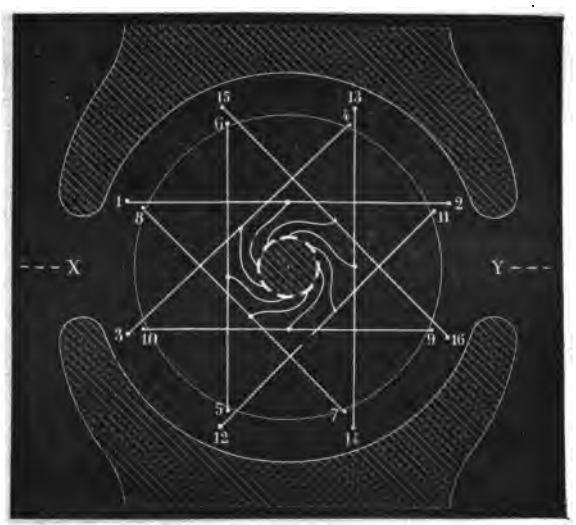


nom d'Alteneck. Je me bornerai donc à faire remarquer ici que les branches transversales inférieures ne sont pas des diamètres, comme dans les systèmes d'Alteneck et de Frölich. Ces branches, représentées en traits ponctués, sont des cordes égales aux branches supérieures. En les reliant aux huit secteurs, comme il est indiqué sur la figure, on voit qu'il est possible d'obtenir un système analogue aux précédents.

Il convient de remarquer que cette dernière solution comporte autant de secteurs que les autres, bien que la

longueur totale du circuit y soit moitié moindre. C'est là un avantage. En effet, le *desideratum* des machines du genre de celles dont il est question est la production d'un courant continu ; mais on ne peut que s'approcher de ce but : il est impossible de l'atteindre. Pour réaliser les conditions les plus favorables, il faut produire une succession très-rapide de courants de même sens. Plus grand sera le


Fig. 2.



nombre de ces courants pendant un temps donné, plus on se rapprochera de la continuité absolue du flux électrique. Il convient donc de chercher à obtenir avec une longueur de fil donnée autant de prises de contact, c'est-à-dire d'intermittences, qu'il est possible. C'est ce que j'ai indiqué dans la *fig.* 3, et c'est ce que MM. Alteneck et Frölich n'ont pas songé à faire, quoique cela n'offrît aucune difficulté. Leur longueur de circuit leur permettait en effet l'emploi de seize secteurs au lieu de huit, en reliant les nouveaux secteurs aux branches transversales inférieures.

Dans ce cas, les nouvelles branches conjuguées (c'est-à-dire en communication avec des secteurs diamétralement opposés) seraient, dans la machine Alteneck, 6-7 et 14-15, 2-3 et 12-13, 8-9 et 1-16, 10-11 et 4-5, et, dans la machine Frölich, 2-3 et 10-11, 4-5 et 12-13, 6-7 et 14-15, 8-9 et 16-1. Si ces conditions étaient remplies, les différentes solutions que je viens d'exposer n'offriraient

Fig. 3.



les unes sur les autres aucun avantage ou désavantage, au point de vue de la continuité du courant.

J'ai cherché s'il était possible de trouver encore d'autres circuits capables de remplacer les précédents. Si l'on s'astreint à la condition de n'avoir pas plus de huit fils ou faisceaux longitudinaux avec huit secteurs de contact, il est facile de voir que le problème ne comporte que deux solutions : l'une, indirecte, est celle de Gramme; l'autre, directe, est la mienne.

Mais si l'on consent à doubler la longueur du circuit,

comme l'ont fait MM. Alteneck et Frölich, il existe encore d'autres solutions que les leurs. J'ai pu en trouver huit nouvelles, et il est probable qu'on en pourrait aisément trouver un plus grand nombre.

Il serait sans intérêt de décrire ici toutes ces solutions; j'en présenterai seulement une qui me semble préférable à toutes les autres.

Fig. 4.



Quatrième solution. — La supériorité de cet enroulement (*fig.* 4) sur les précédents consiste dans l'emploi d'une moindre longueur de fil pour produire les mêmes effets. On réduit par là la chaleur développée dans la bobine par le passage des courants, c'est-à-dire que l'on augmente le coefficient économique de la machine.

Or, les fils que l'on doit chercher à raccourcir sont justement ceux qui se croisent sur les bases du cylindre noyau de la bobine : ce sont donc ceux qui sont visibles sur les *fig.* 1, 2, 3, 4. Les autres parties des conduc-

teurs sont celles qui se projettent suivant les points numérotés; elles sont parallèles à l'axe de rotation, et ce sont elles qui deviennent le siége d'une force électromotrice lorsque la bobine tourne dans un champ magnétique. On peut donc les appeler fils *efficaces*, et appeler fils *inactifs* ceux qui ne servent qu'à relier convenablement, les uns aux autres, tous les fils efficaces.

Dans la *fig.* 4, on voit que les fils inactifs ne traversent les bases supérieures et inférieures que suivant des longueurs respectivement égales au côté du carré et au côté de l'octogone étoilé, inscrits dans ces bases, tandis que, dans les *fig.* 1 et 2, ces mêmes fils sont des diamètres et des côtés d'octogone étoilé.

Le tableau qui suit présente les quatre enroulements décrits dans ce travail, dans leur ordre de mérite croissant. La seconde colonne indique en effet la longueur de leurs fils inactifs en fonction du rayon des bases. La longueur des fils efficaces est supposée la même dans tous les cas :

Solution Frölich (*fig.* 2)...........	30,8
Solution Alteneck (*fig.* 1).........	30,5
3e solution (*fig.* 3)..............	28,4
4e solution (*fig.* 4)..............	26,0

La quatrième solution est donc la meilleure, et celle de M. Frölich la moins favorable.

OXYDATION DES ALCOOLS PAR ÉLECTROLYSE;

PAR M. ADOLPHE RENARD.

Plusieurs chimistes se sont occupés de l'électrolyse, surtout dans ses applications à la Chimie minérale. La Chimie organique, au contraire, n'a été jusqu'à présent que peu étudiée à ce point de vue, à l'exception cependant de l'électrolyse des acides organiques et de leurs sels alcalins, qui ont fourni des résultats remarquables. En dehors de ces expériences, l'électrolyse n'a porté en général que sur des corps isolés, et les produits de la réaction n'ont été, la plupart du temps, examinés que d'une façon superficielle. Vu cependant leur facile altérabilité sous l'influence des divers agents chimiques, les composés organiques, mieux que tous autres, semblaient devoir donner des résultats nouveaux par l'emploi de cette méthode, qui a l'avantage de s'effectuer à une basse température et sans l'intervention de réactifs énergiques, pouvant altérer plus ou moins profondément les produits qui prennent naissance.

L'appareil dont j'ai fait usage pour étudier l'électrolyse des alcools se compose simplement d'un flacon en verre de 100 à 200 centimètres cubes de capacité, fermé par un bouchon percé de trois trous à travers l'un desquels passe un tube pour laisser dégager les gaz; dans les deux autres se trouvent engagés deux autres tubes traversés par un fil de platine soudé au verre et maintenant à sa partie inférieure une lame de platine servant d'électrode. Ces fils, par leur autre extrémité, sont reliés aux deux pôles d'un certain nombre de piles, chargées de fournir le courant nécessaire à la réaction.

Pour recueillir les gaz qui se dégagent sur les électrodes, j'ai fait usage de deux fils de platine recourbés à

leur partie inférieure et recouverts par deux tubes en verre, de manière à ne permettre aux gaz de se dégager qu'à l'extrémité des fils, au-dessus desquels on peut alors placer deux éprouvettes remplies du liquide même que l'on soumet à l'électrolyse ([1]).

ÉLECTROLYSE DES ALCOOLS EN PRÉSENCE DE L'EAU ACIDULÉE PAR L'ACIDE SULFURIQUE.

Alcool méthylique.

L'alcool méthylique, même le plus pur que l'on puisse trouver dans le commerce, renferme de petites quantités d'acétone. Cet alcool, en effet, distillé en présence d'un excès de chlorure de calcium, fournit une petite quantité d'un liquide donnant des cristaux avec le bisulfite de soude. Pour le purifier, après l'avoir laissé digérer quelque temps avec du chlorure de calcium, je l'ai soumis à la distillation, jusqu'à ce que la matière renfermée dans la cornue ne laissât plus passer aucun liquide. Arrivé à ce point, j'ai encore maintenu le tout pendant un jour au bain-marie, puis j'ai régénéré l'alcool en ajoutant de l'eau et distillant. Finalement, le produit a été rectifié sur de la chaux. Après

---

([1]) Les piles dont j'ai fait usage sont des éléments Bunsen de la capacité de 1^{lit},5 environ, dans lesquels j'ai remplacé le cylindre de zinc par un cylindre en fonte, muni d'une patte sur laquelle est rivée une tige de cuivre dont l'extrémité, recourbée à angle droit, vient plonger dans un godet plein de mercure, pratiqué dans le charbon du second élément.

Les avantages de ce genre de piles sont un montage plus rapide par suite de la suppression des contacts à vis et une économie très-sensible résultant de l'absence d'amalgamation et de la substitution de la fonte au zinc. Un cylindre en fonte tel que ceux dont je fais usage pèse 2 kilogrammes et peut fonctionner d'une façon continue pendant plus de deux mois, l'eau acidulée étant renouvelée tous les deux jours. Quant à la quantité d'électricité fournie par ces piles à cylindre de fonte, j'ai constaté qu'elle n'était qu'environ les $\frac{4}{5}$ de celle fournie par des piles à cylindre en zinc de même dimension.

ce traitement, l'alcool obtenu m'a paru ne plus contenir ni acétone ni éthers méthyliques.

Après l'avoir additionné d'environ 5 pour 100 d'eau acidulée au quart d'acide sulfurique, je l'ai soumis à l'action d'un courant produit par 4 éléments Bunsen dans l'appareil indiqué précédemment.

Au pôle négatif se dégage de l'hydrogène, en même temps que l'on constate sur la lame de platine servant d'électrode positive quelques bulles gazeuses que l'on a pu recueillir dans une éprouvette.

La proportion du gaz qui se dégage ainsi est toujours très-faible (25 à 30 centimètres cubes par vingt-quatre heures).

Il a donné à l'analyse :

	cc
Volume du gaz	9,2
Après l'action de la soude	7,0
» du pyrogallate de soude.	4,6

d'où

Acide carbonique	2,2
Oxygène	2,4
Oxyde de carbone	4,6

Le résidu brûle avec une flamme bleue et est entièrement absorbable par le protochlorure de cuivre.

Soit en centièmes :

Acide carbonique	23,9
Oxyde de carbone	50,0
Oxygène	26,1
	100,0

Lorsque, au lieu d'opérer sur de l'alcool méthylique pur, on opère sur de l'esprit de bois du commerce, le gaz renferme en outre une petite quantité d'un gaz soluble dans l'eau, qui paraît être de l'oxyde de méthyle.

Après quarante-huit heures, en opérant sur 100 centi-

mètres cubes environ du mélange d'alcool et d'eau acidulée, on arrête l'opération. La liqueur a pris une teinte jaune assez prononcée; on la distille, puis on traite le produit distillé par du chlorure de calcium. On obtient ainsi un liquide surnageant, formé de formiate de méthyle et de méthylal.

Pour isoler le méthylal, on traite à l'ébullition le mélange par une solution concentrée de potasse caustique dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, afin de décomposer le formiate de méthyle. Par distillation on obtient ensuite du méthylal, qui, rectifié sur du chlorure de calcium, bout à 42-43 degrés.

Son analyse a donné les résultats suivants :

0gr,276 ont été brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre et ont produit 0gr,254 d'eau et 0gr,475 d'acide carbonique.

Ce qui donne pour la composition en centièmes :

C	46,9
H	10,2
O	»

La formule $C^3H^8O^2$ du méthylal exige :

C	47,36
H	10,52
O	42,12
	100,00

Dans aucun cas je n'ai pu, par cette méthode d'oxydation, obtenir l'aldéhyde méthylique, qui sans doute, aussitôt qu'elle se produit, se transforme en acide formique ou réagit sur l'alcool pour former du méthylal. Ce dernier est, en effet, l'un des principaux produits de l'oxydation de l'alcool méthylique, et ce procédé permet de le préparer assez facilement. On peut même dans ce cas faire usage de

l'esprit de bois du commerce, mais il faut, après l'action de la potasse, ajouter au produit distillé une solution concentrée de bisulfite de soude, afin de le débarrasser de l'acétone qu'il renferme.

Quant au résidu de la distillation de l'alcool méthylique oxydé, il renferme de l'acide méthylsulfurique.

Pour m'assurer que la production de cet acide était due à l'électrolyse, j'ai fait un mélange de deux tiers d'alcool méthylique et d'un tiers d'eau acidulée au dixième d'acide sulfurique. La moitié seulement de ce mélange a été soumise à l'électrolyse, en ayant soin de placer le vase où se faisait l'opération dans de la glace, afin d'éviter toute élévation de température.

La portion non oxydée, saturée par du carbonate de chaux, filtrée et évaporée, n'a pas donné de résidu comme on devait s'y attendre, l'acide méthylsulfurique ne se formant, dans les conditions ordinaires, que par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool.

La partie oxydée, saturée également par du carbonate de chaux, est filtrée et évaporée; le résidu, repris par l'alcool, laisse déposer des cristaux octaédriques, très-hygrométriques, de méthylsulfate de chaux.

Soumis à l'analyse, ces cristaux ont donné les résultats suivants :

0gr,398 ont été brûlés par l'oxyde de cuivre et ont fourni 0gr,085 d'eau, 0gr,144 d'acide carbonique et 0gr,209 de sulfate de chaux, qui est resté dans la nacelle.

Ce qui donne en centièmes :

C	9,8
H	2,3
O	»
Ca	15,4
S	»

La formule $(SO^4CH^3)^2Ca$ du méthylsulfate de chaux exige :

C	9,16
H	2,29
O	48,86
Ca	15,27
S	24,42
	100,00

Cette production d'acide méthylsulfurique, ainsi que celle de l'acide éthylsulfurique, qui dans les mêmes conditions se produit, comme on le verra plus loin, par l'électrolyse de l'alcool éthylique, est assez remarquable, à cause de la forte proportion d'eau introduite dans le mélange d'alcool et d'acide, ce dernier, dans les conditions ordinaires, ne pouvant plus, en effet, transformer l'alcool en acide méthylsulfurique dès qu'il est combiné à une molécule d'eau de façon à correspondre à la formule

$$SO^4H^2 + H^2O.$$

Deux hypothèses s'offrent à l'esprit pour expliquer cette réaction.

Dans l'une on peut admettre, comme l'ont fait Graham et M. Bourgoin, que l'acide sulfurique s'électrolyse en même temps que l'eau, et que, au moment où la molécule SO^4H^2 se décompose en SO^4 et H^2, SO^4 réagit sur l'alcool pour se combiner avec lui.

Dans l'autre hypothèse on peut admettre que l'oxygène naissant, se portant sur l'hydrogène typique de l'alcool, le décompose, mettant le radical CH^3 en liberté, ainsi que l'oxygène de l'alcool. Le radical CH^3, agissant ensuite sur l'acide sulfurique, produit alors de l'acide méthylsulfurique. Il en résulte ainsi que cette formation d'acide mé-

thylsulfurique, quoique ayant lieu sous une influence oxydante, s'effectue sans absorption d'oxygène :

$$2\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O + O = 2CH^3 + H^2O + O^2,$$

$$2CH^3 + O^2 + 2SO^2\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. = 2SO^2\left\{\begin{matrix}CH^3O\\HO\end{matrix}\right. + H^2O + O.$$

Mais, je le répète, ce sont là de simples hypothèses qu'aucun fait ne m'a démontré être exactes.

Alcool éthylique.

L'électrolyse de l'alcool éthylique a déjà été tentée avant moi par divers savants, entre autres M. Riche, qui a électrolysé un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, MM. d'Almeida et Boutan, qui ont soumis à l'action des piles de l'alcool additionné d'acide azotique, Jaillard, qui a fait usage d'alcool mélangé de 1 pour 100 d'acide sulfurique ou de potasse. Mettant de côté les résultats obtenus par suite de l'action de l'acide chlorhydrique ou azotique, tels que la production de l'acide chloracétique ou d'ammoniaques composées, pour ne nous occuper que de l'action de l'oxygène, les seuls produits signalés ont été l'aldéhyde et l'acide acétique.

En répétant ces expériences relatives à l'oxydation de l'alcool par l'électrolyse et cherchant avec soin à reconnaître les différents produits qui avaient pu prendre naissance, je suis arrivé à quelques résultats nouveaux.

Les expériences ont été conduites exactement de la même manière que celles que j'ai décrites précédemment pour l'oxydation de l'alcool méthylique.

L'alcool, additionné d'environ 5 pour 100 d'eau acidulée au quart d'acide sulfurique, est soumis à l'action d'un courant produit par 4 ou 5 éléments Bunsen.

Au pôle négatif on observe un abondant dégagement

d'hydrogène, tandis qu'au pôle positif aucun gaz ne se dégage, tout l'oxygène étant absorbé pour oxyder l'alcool sans production d'acide carbonique ou d'oxyde de carbone.

Après quarante-huit heures, en opérant sur environ 100 centimètres cubes du mélange d'alcool et d'eau acidulée, on arrête l'expérience. La liqueur a pris une très-légère teinte ambrée, on la distille, elle commence à bouillir à 40-43 degrés, puis son point d'ébullition s'élève jusqu'à environ 80 degrés, où il reste à peu près stationnaire, de l'alcool seul passant alors à la distillation avec de l'eau.

Le produit distillé, traité par du chlorure de calcium, laisse surnager un liquide doué d'une forte odeur, dont on augmente la proportion en ajoutant, avec précaution, de l'eau au mélange. Ce liquide, sursaturé de chlorure de calcium et soumis à la distillation, fournit du formiate d'éthyle, un peu d'aldéhyde et une forte proportion d'acétate d'éthyle. Ce mélange, en effet, additionné d'un peu d'azotate d'argent ammoniacal, donne un dépôt d'argent métallique sous forme de miroir, indice de la présence de l'aldéhyde; bouilli avec une solution de potasse, il donne de l'acétate et du formiate de potasse. Il suffit, pour s'en assurer, de distiller le mélange salin saturé par un excès d'acide sulfurique, puis de neutraliser le liquide acide distillé par de la potasse aussi exactement que possible et le soumettre à l'ébullition après y avoir ajouté du nitrate d'argent. La liqueur noircit rapidement par suite de la réduction du nitrate d'argent par le formiate de potasse; quant à l'acide acétique, on constate aisément sa présence en filtrant la liqueur pour séparer l'argent réduit qu'elle renferme; par le refroidissement, elle laisse déposer des cristaux d'acétate d'argent.

Mais, outre ces différents produits, aldéhyde, formiate et acétate d'éthyle, il paraît se former encore une petite quantité d'acétal et d'un corps nouveau, que je crois pouvoir considérer comme du monoéthylate d'éthylidène.

Ces deux composés, malgré leur point d'ébullition élevé, 88-90 et 104 degrés, se trouvent dans les premiers produits de la distillation, à cause de leur faible proportion dans le mélange.

Pour les isoler, on fait bouillir avec une solution concentrée de potasse caustique, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, les portions bouillant de 43 à 60 degrés, afin de décomposer les éthers. Le liquide brunit fortement par suite de la formation de la résine d'aldéhyde ; on sursature le produit distillé de chlorure de calcium et on le rectifie de nouveau. Le produit obtenu, additionné d'une faible quantité d'eau et de chlorure de calcium, laisse alors surnager une petite quantité de liquide. Pour achever de le purifier, on le chauffe quelques heures dans un tube scellé avec une solution concentrée de potasse, on le distille, on le sépare de nouveau par du chlorure de calcium, et finalement on le dessèche sur du carbonate de potasse. Par distillations fractionnées, il fournit deux produits, l'un bouillant de 88 à 90 degrés, puis vers la fin et en très-petite quantité un liquide bouillant vers 104 degrés qui paraît être de l'acétal, mais que j'ai toujours obtenu en trop petite quantité pour pouvoir le purifier et l'analyser. Le produit bouillant de 88 à 90 degrés, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Première expérience. — $0^{gr},178$ brûlés par l'oxyde de cuivre ont donné $0^{gr},180$ d'eau et $0^{gr},348$ d'acide carbonique.

Deuxième expérience sur produit provenant d'une autre opération. — $0^{gr},212$ brûlés par l'oxyde de cuivre ont donné $0^{gr},222$ d'eau et $0^{gr},410$ d'acide carbonique.

Ce qui correspond, en centièmes, à :

	1re expérience.	2e expérience.
C.	53,3	52,7
H.	11,2	11,6
O.	»	»

La formule $C^4H^{10}O^2$ exige :

C........................	53,33
H........................	11,11
O........................	35,56
	100,00

Ce produit est un peu soluble dans l'eau ; le carbonate de potasse ou le chlorure de calcium le sépare de sa dissolution. Il bout vers 88 à 90 degrés. Soumis à l'action de l'oxygène électrolytique, il donne de l'acide acétique, sans formation d'une quantité appréciable d'acide formique.

Ce corps ne se produit dans l'électrolyse de l'alcool vinique qu'en très-faible proportion ; il est en outre difficile à séparer de l'alcool avec lequel il est mélangé, de telle sorte que je n'en ai jamais eu à ma disposition que de très-petites quantités, qui ne m'ont pas permis de le soumettre à une étude sérieuse.

Cependant, son mode de formation et sa transformation en acide acétique sous les influences oxydantes, comme le fait l'acétal, me portent à le considérer comme de l'acétal ou diéthylate d'éthylidène

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} O^2,$$

dans lequel C^2H^5 est remplacé par H, ce qui donne pour sa formule

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} O^2,$$

c'est-à-dire du monoéthylate d'éthylidène.

Le résidu de la distillation de l'alcool vinique oxydé renferme de l'acide éthylsulfurique. Pour m'assurer que la production de cet acide était bien due à l'électrolyse,

j'ai fait un mélange en parties égales d'alcool et d'eau acidulée au dixième d'acide sulfurique.

La moitié seulement de ce mélange a été soumise à l'électrolyse, dans un vase entouré de glace.

La partie non oxydée, saturée par du carbonate de chaux, filtrée et évaporée, n'a pas donné de résidu, tandis que, au contraire, la partie oxydée et traitée de la même manière a donné un résidu qui, repris par l'alcool, a laissé un dépôt de cristaux d'éthylsulfate de chaux, qui par la calcination ont fourni les résultats suivants :

$0^{gr},950$ calcinés ont donné 0,449 de sulfate de chaux, correspondant à 13,9 de calcium pour 100. L'éthylsulfate de chaux exige 13,79 de calcium pour 100.

J'ai pu en outre constater que plus de 60 pour 100 de l'acide sulfurique employé avaient été, dans ces conditions, transformés en acide éthylsulfurique. En effet, sur un mélange de 50 centimètres cubes d'alcool et de 50 centimètres cubes d'eau acidulée au dixième d'acide sulfurique, c'est-à-dire renfermant 5 grammes d'acide sulfurique, j'ai pris, après l'oxydation, 20 centimètres cubes, qui, saturés par du carbonate de chaux, filtrés et évaporés, ont donné 1 gramme d'éthylsulfate de chaux desséché à 100 degrés, soit 5 grammes pour les 100 centimètres cubes du mélange primitif. Or ces 5 grammes d'éthylsulfate de chaux correspondent à $3^{gr},375$ d'acide sulfurique, soit par conséquent 67,5 pour 100 de l'acide sulfurique introduit dans l'alcool.

Lorsque, au lieu d'arrêter l'électrolyse de l'alcool éthylique ou méthylique au bout de quarante-huit heures, on la continue pendant plusieurs jours, il arrive un moment où la liqueur ne paraît plus renfermer que des acides acétique ou formique; puis, en prolongeant encore l'opération, on remarque qu'il ne se dégage plus au pôle positif que de l'oxygène presque pur, dont le volume est sensiblement moitié de celui de l'hydrogène. Cependant, en examinant

la liqueur, on remarque qu'elle renferme encore un peu des acides éthyl ou méthylsulfurique, dont la décomposition est très-lente.

Afin d'examiner le mode de destruction de ces deux acides sous l'influence de l'électrolyse, j'ai soumis à l'action du courant ces mêmes acides préparés par la méthode ordinaire.

Électrolyse de l'acide méthylsulfurique.

Cet acide a été préparé par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool méthylique pur, puis transformé en sel de baryte, qui ensuite a été décomposé par une quantité équivalente d'acide sulfurique.

100 centimètres cubes d'une solution renfermant 20 grammes d'acide méthylsulfurique ont été soumis à l'action de 4 éléments Bunsen.

Au pôle négatif se dégageait de l'hydrogène pur, et au pôle positif de l'oxygène mélangé d'un peu d'oxyde de carbone et d'une très-petite quantité d'acide carbonique; 100 parties en volume de gaz renfermaient environ 5 à 6 pour 100 d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. J'ai constaté en outre que pour 100 volumes d'hydrogène il se produisait 23 volumes au lieu de 50 d'oxygène.

Après quarante-huit heures, la liqueur a été soumise à la distillation. La partie distillée a été saturée par du carbonate de chaux, filtrée, puis distillée de nouveau. Elle a fourni un résidu salin de formiate de chaux, renfermant 30,1 de calcium pour 100 (la théorie exige 30,76 pour 100). Quant au liquide distillé, il renfermait en dissolution du trioxyméthylène. Soumis en effet, à chaud, à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré, il a donné par le refroidissement des flocons blancs, d'odeur fétide, d'oxysulfure de méthylène. Légèrement chauffé avec du nitrate d'argent ammoniacal, il a donné naissance à un beau miroir métal-

lique. Enfin, soumis à l'évaporation sous une cloche, en présence d'acide sulfurique, il a laissé un résidu blanc, amorphe, alors insoluble, qui, lavé à l'eau et séché, présentait une composition répondant à la formule $C^2H^6O^2$. Dans le cas où la solution d'acide méthylsulfurique est additionnée d'un peu d'acide sulfurique libre, les résultats sont les mêmes.

Si au lieu d'électrolyser, comme je viens de l'indiquer, une solution assez concentrée d'acide méthylsulfurique on opère sur une solution étendue, ne renfermant par exemple que 5 pour 100 de cet acide, les mêmes produits prennent naissance, mais beaucoup plus lentement. Ainsi, après quarante-huit heures de marche, la liqueur électrolysée, soumise à la distillation, ne fournit qu'un liquide à peine acide au papier de tournesol, mais cependant capable de réduire le nitrate d'argent ammoniacal. En outre, pendant toute la durée de l'opération, le volume d'hydrogène dégagé au pôle négatif étant représenté par 100, celui de l'oxygène est 43. Il n'y a donc qu'une faible proportion de ce gaz absorbée.

Sous l'influence de l'électrolyse, l'acide méthylsulfurique donne naissance à de l'aldéhyde méthylique, qui au moment de sa formation se polymérise en partie, tandis que l'autre portion s'oxyde pour donner naissance à de l'acide formique. Lors de l'électrolyse de l'alcool méthylique, je n'ai jamais constaté la présence du trioxyméthylène, sans doute parce que l'aldéhyde méthylique, se trouvant en présence d'alcool, se transforme en méthylal, qui est l'un des produits principaux de l'électrolyse de cet alcool.

Électrolyse de l'acide éthylsulfurique.

L'acide éthylsulfurique qui a servi à ces expériences a été préparé par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool éthylique, puis transformé en éthylsulfate de baryte, qui

ensuite a été décomposé avec précaution par l'acide sulfurique.

Une solution renfermant 20 pour 100 de cet acide a été soumise à l'électrolyse. Au pôle positif, de l'hydrogène pur se dégageait, et au pôle négatif de l'oxygène ne renfermant ni acide carbonique ni oxyde de carbone. En outre, pour 100 volumes d'hydrogène recueillis, on a obtenu 35 volumes d'oxygène au pôle positif.

Après quarante-huit heures de marche, la liqueur électrolysée a été distillée. Le produit obtenu a été saturé par du carbonate de chaux filtré, puis soumis de nouveau à la distillation. J'ai obtenu ainsi un résidu solide, formé d'acétate et d'un peu de formiate de chaux. En effet, dissous dans l'eau et précipité par du nitrate d'argent en excès, puis porté à l'ébullition, il a donné une réduction d'argent par suite de la décomposition du formiate, et la liqueur filtrée bouillante a laissé déposer par le refroidissement des cristaux d'acétate d'argent.

Quant au produit distillé, il ne m'a pas paru renfermer d'aldéhyde. Il était en effet sans action sur le nitrate d'argent ammoniacal. Cependant, pendant l'électrolyse, la liqueur présentait l'odeur de l'aldéhyde; en outre, en faisant passer le gaz oxygène qui se dégageait au pôle positif dans du nitrate d'argent ammoniacal maintenu chaud, il s'est formé un léger miroir.

Si au lieu d'opérer sur une solution d'acide éthylsulfurique à 20 pour 100 on opère sur des solutions plus concentrées, les mêmes phénomènes se produisent, l'oxygène est plus complétement absorbé et l'on retrouve une plus forte proportion d'acide acétique.

Au contraire, avec des solutions plus faibles, l'action paraît devenir nulle. Ainsi, avec une solution renfermant 5 ou 10 pour 100 d'acide éthylsulfurique, on ne peut plus constater la présence des acides acétique ou formique, l'oxygène qui se dégage sent l'ozone; mais cependant, pour

100 volumes d'hydrogène dégagés au pôle négatif, on n'obtient que 46 à 47 volumes d'oxygène au lieu de 50 au pôle positif.

En résumé, on voit donc que l'électrolyse de l'acide éthylsulfurique donne des résultats identiques à ceux de l'acide méthylsulfurique, c'est-à-dire que ces acides se trouvent détruits et donnent naissance à de l'aldéhyde qui se transforme en son acide correspondant. Seulement il est à remarquer que l'acide éthylsulfurique est plus stable et que sa décomposition n'a lieu qu'avec des liqueurs assez concentrées.

Or, dans l'électrolyse des alcools méthylique et éthylique, les acides éthyl et méthylsulfurique ne prennent naissance qu'en petite quantité; d'un autre côté, la destruction de ces acides par le courant ne s'effectuant que très-lentement, comme on vient de le voir, dans une liqueur étendue, on comprend comment on peut retrouver ces acides alors que tout l'alcool a disparu, et ce n'est que par une action prolongée de l'électrolyse qu'ils se trouvent à leur tour transformés en acide acétique ou formique, et finalement en acide carbonique ou oxyde de carbone.

Glycérine.

Le mode opératoire que j'ai suivi pour l'électrolysation de la glycérine est le même que celui que j'ai employé pour l'électrolysation des alcools méthylique et éthylique.

De la glycérine étendue des deux tiers de son volume d'eau acidulée au dixième d'acide sulfurique a été soumise à l'action d'un courant produit par 5 éléments Bunsen.

Au pôle négatif se dégage de l'hydrogène, et au pôle positif un mélange gazeux dont l'analyse a fourni les résultats suivants :

	cc
Volume du gaz..................	14,0
Après l'action de la soude...........	13,6
» du pyrogallate de soude.	4,6

d'où

Acide carbonique.........	0,4
Oxygène........	9,0
Oxyde de carbone........	4,6

Le résidu brûle avec une flamme bleue et est entièrement absorbable par le protochlorure de cuivre.

Ce qui donne pour 100 :

Acide carbonique.......	2,9
Oxyde de carbone......	32,8
Oxygène..............	64,3
	100,0

Après quarante-huit heures, en opérant sur 100 centimètres cubes environ de liquide, l'opération est arrêtée.

Lorsqu'on a réuni ainsi une quantité suffisante de glycérine oxydée, on sature l'acide sulfurique ainsi que les acides formés par du carbonate de chaux, on passe à travers un linge et l'on filtre.

La liqueur filtrée, d'abord incolore, soumise à la distillation, brunit assez fortement, même en opérant à basse pression dans une atmosphère d'acide carbonique.

Le liquide distillé est une solution de trioxyméthylène. Pour obtenir ce corps à l'état pur, la distillation doit être conduite sans faire bouillir; puis le produit distillé doit être abandonné à l'évaporation spontanée dans des capsules disposées sous des cloches, en présence d'acide sulfurique.

Il arrive encore assez souvent que le trioxyméthylène ainsi obtenu est un peu gommeux; il suffit pour le purifier de le laver à l'eau, puis de le faire sécher sous une cloche en présence d'acide sulfurique.

J'ai même remarqué que lorsque l'évaporation se fait sous une grande cloche de 10 à 15 litres, au lieu d'obtenir un résidu sec et blanc, on obtient un produit sirupeux, ren-

fermant de l'acide formique et légèrement jaunâtre. Il est donc important d'effectuer l'évaporation sous des cloches de petites dimensions, de 1 ou 2 litres au plus.

J'avais, dans le début de ce travail, considéré ce corps comme la première aldéhyde glycérique, et ce n'est que sur les remarques bienveillantes de M. Wurtz que j'ai reconnu son identité avec le trioxyméthylène.

Sa composition correspond, en effet, à la formule $C^6H^6O^6$, comme l'indiquent les analyses suivantes :

Première expérience. — 0gr,330 de matière sont brûlés par l'oxyde de cuivre et ont donné 0gr,205 d'eau et 0gr,475 d'acide carbonique.

Deuxième expérience. — 0gr,263 de matière sont brûlés par l'oxyde de cuivre et ont donné 0gr,160 d'eau et 0gr,380 d'acide carbonique.

Ces résultats, exprimés en centièmes, donnent :

	1re expérience.	2e expérience.
C.............	39,2	39,3
H.............	6,9	6,7
O.............	»	»

La formule $C^6H^6O^6$ exige :

C...........................	40,00
H...........................	6,67
O...........................	53,33
	100,00

Obtenu par le procédé décrit précédemment, le trioxyméthylène se présente sous l'aspect d'une masse blanche, amorphe, qui, examinée au microscope, ne présente aucune trace de cristallisation.

Le rendement est très-faible; 100 centimètres cubes de liquide distillé ne donnent environ que ½ gramme de trioxyméthylène.

Son odeur est très-forte, surtout à chaud, et rappelle celle de l'acide formique.

Sa vapeur, respirée un peu fortement, détermine des crachements de sang.

Il est peu soluble dans l'eau; il s'y dissout un peu à chaud, mais par le refroidissement il se sépare sous forme de flocons blancs.

Cependant, lorsque la solution aqueuse est évaporée sous cloche en présence d'acide sulfurique, il ne se sépare que lorsque toute l'eau a disparu.

Mais, une fois desséché, il ne paraît pas susceptible de pouvoir se dissoudre sans l'emploi d'une grande quantité d'eau. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther.

Il fond vers 150 degrés et entre presque aussitôt en ébullition; il se sublime alors en laissant un faible résidu qu'une température plus élevée carbonise. Sublimé, il ne présente non plus au microscope aucune trace de cristallisation.

Le trioxyméthylène, tel qu'il se dépose par l'évaporation de sa solution et non soumis à un lavage à l'eau, fond à une température souvent inférieure à 100 degrés, par suite sans doute de la présence d'une petite quantité du produit sirupeux qui l'accompagne.

Sa solution, additionnée de quelques gouttes de nitrate d'argent et d'une goutte d'ammoniaque, donne, par une faible élévation de température et souvent même à froid, un beau miroir. Elle réduit également le tartrate cupro-potassique avec formation d'un précipité rouge d'oxyde de cuivre. Sous l'influence des agents oxydants énergiques, acide chromique, acide azotique, permanganate de potasse, le trioxyméthylène se transforme en acide formique.

Soumis à l'électrolyse, il donne naissance à de l'acide formique et à un mélange gazeux formé de 5 pour 100 d'acide carbonique, 15 pour 100 d'oxyde de carbone et 80 pour 100 d'oxygène.

Sa solution, même très-étendue, c'est-à-dire telle qu'on

l'obtient par la distillation de la glycérine oxydée, peut dissoudre des quantités considérables d'oxyde d'argent humide, et ce n'est que lorsqu'il y a un grand excès de ce dernier dans la liqueur que, même à froid, il se produit une réduction d'argent métallique en même temps que de l'acide formique prend naissance.

En présence du noir de platine et sans addition d'eau, le trioxyméthylène s'oxyde violemment et le mélange prend feu.

En présence d'une solution même concentrée de soude caustique, il ne s'altère pas à froid, mais brunit fortement sous l'influence de la chaleur.

Sa solution, soumise à l'action de l'amalgame de sodium, n'absorbe l'hydrogène que très-imparfaitement. Après quatre jours d'action, la soude formée est saturée par de l'acide sulfurique étendu. La liqueur est évaporée et le résidu repris par l'alcool donne, par son évaporation, une petite quantité d'un liquide non volatil, sirupeux, hygrométrique, mais en trop faible quantité pour pouvoir être analysé.

Le trioxyméthylène, mis en contact avec une solution concentrée de bisulfite de soude, produit une élévation sensible de température, mais sans former de cristaux.

Soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré, il donne un composé répondant à la formule $(C^3H^6S^2O)^2H^2O$ et différent du sulfure de méthylène $C^3H^6S^3$, obtenu par Hoffmann en faisant réagir sur du trioxyméthylène un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfhydrique.

Pour l'obtenir, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution de trioxyméthylène telle qu'on l'obtient par la distillation de la glycérine oxydée, et préalablement chauffée à l'ébullition. Par le refroidissement, il se forme un précipité gélatineux, très-volumineux, d'oxysulfure de méthylène, que l'on recueille sur un filtre, puis que l'on fait sécher et fondre à l'étuve à 100 degrés. Le

liquide filtré, chauffé et traité de nouveau par l'hydrogène sulfuré, donne une nouvelle quantité de produit.

L'oxysulfure de méthylène ainsi obtenu a donné à l'analyse :

Première expérience, après six heures de dessiccation à 100 *degrés.* — $0^{gr},177$ de matière, brûlés par l'oxyde de cuivre et le chromate de plomb, ont donné $0^{gr},084$ d'eau et $0^{gr},180$ d'acide carbonique.

$0^{gr},084$ d'eau et $0^{gr},180$ d'acide carbonique.

$0^{gr},103$ de matière, traités par le procédé Carius (acide nitrique en tube scellé), ont fourni $0^{gr},372$ de sulfate de baryte.

Deuxième expérience, après deux jours de dessiccation à 100 *degrés.* — $0^{gr},133$, brûlés par l'oxyde de cuivre et le chromate de plomb, ont donné $0^{gr},062$ d'eau et $0^{gr},135$ d'acide carbonique.

$0^{gr},111$, traités par le procédé Carius (acide nitrique en tube scellé), ont fourni $0^{gr},392$ de sulfate de baryte.

Ces résultats correspondent aux compositions centésimales suivantes :

	1re expérience.	2e expérience.
C	27,6	27,6
H	5,3	5,2
O	»	»
S	49,5	48,4

La formule $(C^3H^6S^2O)^2H^2O$ exige :

C	27,48
H	5,34
O	18,32
S	48,86
	100,00

Sous l'influence de la chaleur, cet oxysulfure se ramollit, puis fond vers 80-82 degrés.

Par le refroidissement, il se prend en une masse blanche,

opaque, dure et cassante, ressemblant à de la cire. Il est soluble dans l'eau à chaud, peu soluble à froid, insoluble dans l'alcool et l'éther.

Il bout à 180 ou 185 degrés.

Il répand à froid, mais surtout à chaud, l'odeur infecte des composés organiques sulfurés.

En traitant par l'ammoniaque le trioxyméthylène obtenu par l'oxydation de la glycérine, j'ai obtenu l'hexaméthylénamine $C^6H^{12}Az^4$ de Butlerow.

Pour la préparer, j'ajoute à la solution étendue de trioxyméthylène de l'ammoniaque en excès; puis la liqueur est évaporée jusqu'à formation de cristaux, que l'on purifie en les exprimant dans du papier et les soumettant encore à une nouvelle cristallisation.

Le produit obtenu se présente alors sous forme d'aiguilles qu'on dessèche à l'étuve à 100 degrés.

Il a fourni à l'analyse les résultats suivants :

0gr,200, brûlés par l'oxyde de cuivre, avec colonne de cuivre réduit, ont donné 0gr,155 d'eau et 0gr,377 d'acide carbonique.

0gr,100, calcinés avec de la chaux sodée, ont fourni 39,2 et dans une autre expérience 39,5 pour 100 d'azote.

Ce qui donne pour la composition en centièmes :

	1re expérience.	2e expérience.
C.	51,4	»
H.	8,6	»
Az.	39,2	39,5

La formule $C^6H^{12}Az^4$ exige :

C.	51,43
H.	8,57
Az.	40,00
	100,00

Ce composé est très-soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Sous l'influence de la chaleur il commence à se sublimer vers 120 ou 130 degrés; à une température plus élevée, il se sublime complétement en petits cristaux brillants, mais sans éprouver de fusion.

Sa solution donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque. Cette solution ne noircit pas sous l'influence de la chaleur.

Traité par les acides sulfurique ou chlorhydrique, il régénère le trioxyméthylène, en même temps qu'il se forme un sel ammoniacal, comme l'a constaté Hoffmann. Je n'ai jamais pu obtenir ainsi le chlorhydrate $C^6H^{18}Az^4Cl$ décrit par Butlerow.

Bouillie plusieurs heures avec une solution de soude, l'hexaméthylénamine ne s'altère pas ni ne se transforme en une amine isomère, susceptible de se combiner avec les acides à la façon des hydramides.

Le résidu de la glycérine oxydée, étant évaporé à consistance sirupeuse, laisse déposer des cristaux de formiate de chaux qui, purifiés, ont donné 30,56 pour 100 de calcium (la théorie exige 30,76 pour 100).

La liqueur surnageant ces cristaux, précipitée par huit à dix fois son volume d'alcool, donne un nouveau dépôt formé de formiate, d'acétate et de glycérate de chaux.

La séparation des acides acétique et formique de l'acide glycérique s'effectue facilement en transformant ces acides en leurs sels de plomb.

Le formiate de plomb se dépose d'abord; puis, par évaporation, on obtient le glycérate de plomb; l'acétate de plomb, qui est plus soluble, reste en dissolution dans la liqueur. Purifié par une nouvelle cristallisation, le glycérate de plomb a donné 48,8 de plomb pour 100 (la théorie exige 49,4).

Enfin j'ai encore pu constater dans l'alcool qui avait servi à précipiter les sels de chaux la présence d'un glucose

isomère du glucose ordinaire et qui probablement est un polymère du trioxyméthylène.

Pour l'isoler, on distille la liqueur pour séparer l'alcool, on la soumet ensuite à l'évaporation, puis, reprenant le résidu par l'eau, on précipite la chaux par l'acide oxalique. On filtre, on précipite l'excès d'acide oxalique employé par l'acétate de plomb, on filtre de nouveau, et finalement on précipite le glucose par l'acétate de plomb ammoniacal, afin de le séparer de la glycérine avec laquelle il est mélangé. Le précipité après lavage est mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré.

La liqueur filtrée est assez fortement acide; on la sature par du carbonate de chaux, on filtre et on la soumet à l'évaporation. Elle donne alors un résidu sirupeux, formé de glucose et d'un sel de chaux incristallisable renfermant 14 à 15 pour 100 de calcium, identique au sel de chaux d'un nouvel acide dont il sera question plus loin, à l'étude de l'oxydation de la mannite.

Pour isoler le glucose de ce mélange, on l'abandonne pendant quelques jours sous une cloche, en présence d'acide sulfurique, pour le débarrasser de la plus grande quantité d'eau qu'il renferme; puis on le reprend par l'alcool bouillant.

La liqueur, décolorée à plusieurs reprises sur du noir animal et évaporée à une basse température, l'abandonne alors sous l'aspect d'un sirop jaune brun, qui, séché à 50 ou 60 degrés dans un courant d'hydrogène, a donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},287$ ont été brûlés par l'oxyde de cuivre et ont donné $0^{gr},165$ d'eau et $0^{gr},437$ d'acide carbonique.

Ce qui correspond à la composition centésimale :

C.	41,5
H	6,3
O	»

La formule $C^6H^{12}O^6$ exige :

C	40,00
H	6,67
O	53,33
	100,00

A une température de 80 à 100 degrés, il noircit complétement, en perdant de l'eau et répandant une odeur de caramel.

Sa solution alcoolique, additionnée de baryte caustique, a fourni un précipité floconneux qui, filtré à l'abri de l'acide carbonique de l'air, puis desséché dans le vide, a donné les résultats suivants, qui correspondent à peu près à la formule $(C^6H^{12}O^6)^4(BaO)^3$:

0gr,226, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 0gr,077 d'eau et 0gr,208 d'acide carbonique.

0gr,118, calcinés, ont donné 0gr,059 de carbonate de baryte.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent:

C	25,1
H	3,7
O	»
Ba	35,3

La formule $(C^6H^{12}O^6)^4(BaO)^3$ exige :

C	24,42
H	4,07
O	36,87
Ba	34,64
	100,00

Ce glucose, traité à chaud par l'acide azotique étendu, donne de l'acide oxalique.

Il réduit le nitrate d'argent avec formation d'un miroir métallique.

Il réduit également à chaud la liqueur cupropotassique avec formation d'un précipité rouge d'oxyde de cuivre.

Chauffé légèrement avec une solution étendue de soude, il brunit fortement. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool, ne précipite pas par le sous-acétate de plomb, mais forme un abondant précipité avec l'acétate de plomb ammoniacal. Sa solution additionnée de levûre de bière ne paraît pas susceptible de fermentation.

Lorsqu'au lieu d'arrêter l'oxydation de la glycérine au bout de quarante-huit heures on la prolonge pendant plusieurs jours, on trouve qu'elle ne renferme plus ni trioxyméthylène ni glucose, mais qu'elle est fortement chargée d'acide oxalique; saturée en effet par de l'ammoniaque, puis acidulée par de l'acide acétique et additionnée de chlorure de calcium, elle fournit un abondant précipité d'oxalate de chaux. Si l'on continuait encore l'oxydation, l'acide oxalique ainsi que les acides acétique et formique qu'elle renferme se transformeraient à leur tour en gaz acide carbonique et oxyde de carbone, de telle sorte qu'il arriverait un moment où le liquide ne renfermerait plus que de l'acide sulfurique, toute la glycérine se trouvant finalement transformée en ces deux gaz.

Glycol.

L'électrolysation du glycol a été conduite exactement de la même façon que celle qui a été indiquée précédemment pour la glycérine.

10 grammes de glycol additionnés de 80 centimètres cubes d'eau acidulée au vingtième d'acide sulfurique ont été soumis à l'action d'un courant produit par 4 éléments Bunsen.

Au pôle négatif se dégage de l'hydrogène, et au pôle

positif un mélange gazeux dont l'analyse a donné les résultats suivants :

Volume du gaz	cc 14,0
Après l'action de la soude	13,3
» du pyrogallate de soude.	8,0

d'où

Acide carbonique	0,7
Oxygène	5,3
Oxyde de carbone	8,0

Le résidu brûle avec une flamme bleue et est entièrement absorbable par le protochlorure de cuivre.

Ce qui donne pour 100 :

Acide carbonique	5,00
Oxyde de carbone	57,15
Oxygène	37,85
	100,00

Au bout de trente-six heures, l'opération est arrêtée.

Après avoir réuni ainsi une quantité suffisante de glycol oxydé, on sature le tout par du carbonate de chaux, on passe à travers un linge et l'on filtre.

La liqueur filtrée, soumise à la distillation, donne une solution de trioxyméthylène, facile à reconnaître à son odeur, réduisant le nitrate d'argent ammoniacal avec formation d'un beau miroir métallique, identique, en un mot, à celle que j'ai obtenue dans les mêmes conditions avec la glycérine.

Cette solution, en effet, soumise à l'évaporation spontanée sous une cloche en présence d'acide sulfurique, donne un dépôt blanc, amorphe, de trioxyméthylène $C^3H^6O^3$.

Évaporée avec de l'ammoniaque en excès, elle fournit des cristaux blancs d'héxaméthylénamine.

Traitée à chaud par de l'hydrogène sulfuré, elle se prend par le refroidissement en une gelée d'oxysulfure de méthylène.

Le résidu de la distillation du glycol oxydé, étant soumis à l'évaporation au bain-marie, fournit un produit sirupeux qui, traité par l'alcool, donne un dépôt de cristaux formés d'un mélange de formiate et de glycolate de chaux.

Ces cristaux, en effet, après avoir été lavés à l'alcool, sont dissous dans l'eau et décomposés par l'acide oxalique. Une portion de la liqueur filtrée, étant soumise à la distillation, donne un liquide acide ne renfermant que de l'acide formique. Bouillie, en effet, quelques instants avec du nitrate d'argent après neutralisation exacte par la potasse, elle donne une abondante réduction d'argent métallique avec dégagement d'acide carbonique, mais sans dépôt, après la concentration et le refroidissement de la liqueur, de cristaux d'acétate d'argent.

Une autre portion de la liqueur acide primitive, soumise à l'évaporation spontanée sous une cloche en présence de fragments de potasse caustique pour la débarrasser de l'acide formique qu'elle renferme, donne un dépôt sirupeux, qui, repris par l'eau, saturé par du carbonate de chaux et filtré, fournit après évaporation des cristaux mamelonnés de glycolate de chaux renfermant, après leur dessiccation à 110 degrés, 21,2 pour 100 de calcium [le glycolate de chaux $(C^2H^3O^3)^2Ca$ exige 21,05].

La liqueur alcoolique provenant de la précipitation des sels de chaux, étant distillée pour séparer l'alcool, puis évaporée, donne un dépôt sirupeux, formé de glycol ayant échappé à l'oxydation et d'un glucose présentant des caractères identiques à ceux du glucose obtenu dans les mêmes conditions avec la glycérine. On le sépare aisément du glycol avec lequel il est mélangé en précipitant la solution alcoolique du mélange par la baryte, puis décomposant le précipité obtenu, convenablement lavé, par un courant d'acide carbonique. La liqueur filtrée est ensuite évaporée à consistance de sirop, et le résidu, repris par l'alcool bouillant, donne, après sa décoloration sur du noir animal

et son évaporation, le glucose sous forme d'un sirop jaunâtre.

Ce glucose, comme celui qui a été obtenu avec la glycérine, ne paraît pas susceptible de fermentation.

Dans aucun cas, dans l'oxydation du glycol par l'électrolyse, je n'ai pu constater la présence du glyoxal.

Mannite.

15 grammes de mannite, dissous dans 200 centimètres cubes d'eau additionnée de 10 centimètres cubes d'acide sulfurique, ont été soumis à l'action d'un courant produit par 4 éléments Bunsen.

Au pôle négatif se dégage de l'hydrogène, et au pôle positif un mélange gazeux formé d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'oxygène, comme le prouve l'analyse suivante :

	cc
Volume du gaz	14,0
Après l'action de la potasse	10,9
» du pyrogallate de potasse	7,7

d'où

Acide carbonique	3,1
Oxygène	3,2
Oxyde de carbone	7,7

Le résidu brûle avec une flamme bleue et est entièrement absorbable par le protochlorure de cuivre.

Ce qui correspond à la composition centésimale :

Acide carbonique	22,1
Oxyde de carbone	55,0
Oxygène	22,9
	100,0

Après quarante-huit heures on arrête l'opération. Lors-

qu'on a réuni ainsi environ 2 litres de liquide, on sature la liqueur par du carbonate de chaux, on passe à travers un linge et l'on filtre.

Le liquide filtré, répandant l'odeur du trioxyméthylène, a été soumis à la distillation.

Le produit distillé obtenu a présenté, en effet, tous les caractères d'une solution de ce corps, mais moins concentrée que celle que j'ai obtenue avec la glycérine ou le glycol.

Soumise à l'évaporation sous une cloche, elle a donné un dépôt blanc de trioxyméthylène. Traitée à chaud par l'hydrogène sulfuré, elle a fourni, par le refroidissement, un précipité floconneux d'oxysulfure de méthylène.

Évaporée avec de l'ammoniaque, elle a donné des cristaux d'hexaméthylénamine. Enfin, légèrement chauffée avec du nitrate d'argent ammoniacal, elle a donné naissance à un beau miroir d'argent réduit.

Il ne reste donc aucun doute sur la formation du trioxyméthylène dans l'oxydation de la mannite. Ce corps paraît être, du reste, un des produits constants de l'oxydation des alcools polyatomiques. Non-seulement, en effet, il en prend naissance, comme on l'a vu, dans l'électrolyse du glycol, de la glycérine et de la mannite, mais on le trouve encore, comme j'ai pu le constater plus tard, dans les produits provenant de l'action de l'oxygène électrolytique sur la dulcite et le glucose.

Le résidu de la distillation de la mannite oxydée, additionné de cinq ou six fois son volume d'alcool, donne un dépôt de sels de chaux, dans lequel je n'ai pu constater que la présence du formiate de chaux. Ce sel, en effet, décomposé par l'acide oxalique, filtré, saturé par du carbonate de plomb et filtré bouillant, a laissé déposer des cristaux renfermant 69,1 pour 100 de plomb (la théorie exige 69,6).

D'un autre côté, ce même sel, distillé jusqu'à siccité en présence d'acide oxalique, a donné une liqueur acide qui,

saturée par du carbonate de chaux et évaporée à sec, a laissé un sel renfermant 30,6 pour 100 de calcium (le formiate de chaux exige 30,76).

Quant au résidu de la distillation, il ne renfermait que de l'acide oxalique. Il ne se forme donc que de l'acide formique sans acide acétique.

La liqueur alcoolique d'où se sont séparés les cristaux de formiate de chaux, distillée pour recueillir l'alcool, évaporée à consistance sirupeuse, puis précipitée de nouveau par de l'alcool, donne un dépôt brun noir renfermant un sel de chaux gommeux qui paraît être le sel d'un nouvel acide.

Pour l'obtenir, on lave le produit brut à l'alcool bouillant pour enlever tout le glucose et la mannite dont il est imprégné, on le dissout dans l'eau, on le décolore par du noir animal, puis on précipite la chaux qu'il renferme par de l'acide oxalique. La liqueur filtrée est ensuite évaporée à une basse température, puis abandonnée quelques jours sous une cloche en présence de soude caustique, destinée à absorber l'acide formique qu'elle renferme. On obtient ainsi un résidu sirupeux mélangé de cristaux d'acide oxalique.

On le dissout dans l'eau, on le sature par du carbonate de chaux et l'on filtre. La liqueur filtrée, après concentration au bain-marie, est précipitée par l'alcool. Par l'agitation, le sel de chaux se dépose sous l'aspect d'une masse gommeuse jaune, très-hygrométrique, qui, après dessiccation à l'étuve à 100 degrés, renferme 14,5 pour 100 de calcium.

Pour m'assurer de sa pureté, j'ai fait dissoudre dans un peu d'eau une portion de ce sel; puis je l'ai de nouveau, mais en partie seulement, précipité par de l'alcool. Après dessiccation, il a donné 14,3 pour 100 de calcium. D'un autre côté, la liqueur alcoolique renfermant l'autre portion du même sel, ayant été évaporée à sec, a donné un résidu renfermant 14,8 pour 100 de calcium.

Ce sel est très-soluble dans l'eau; il ne précipite pas par l'eau de chaux, ni par l'acétate ou le sous-acétate de plomb.

Il réduit presque instantanément à froid et dans l'obscurité le nitrate d'argent; si l'on chauffe légèrement, il se produit un miroir métallique.

Il supporte une température de 100 degrés sans s'altérer. A 120 ou 130 degrés, il perd 6 à 7 pour 100 de son poids d'eau. A 150 degrés, il commence à se boursoufler, sans changer de couleur; il est alors en partie décomposé et n'est plus qu'incomplétement soluble dans l'eau. A une température plus élevée, il se boursoufle énormément et laisse un résidu de carbonate de chaux.

Sa composition paraît correspondre à la formule $C^6H^6CaO^8 + 2H^2O$, comme l'indique l'analyse suivante :

0gr,150 de matière, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 0gr,139 d'acide carbonique et 0gr,053 d'eau.

Ce qui, exprimé en centièmes, donne :

C	25,2
H	3,9
Ca	14,5
O	»

La formule $C^6H^6CaO^8 + 2H^2O$ exige :

C	25,53
H	3,55
Ca	14,19
O	56,73
	100,00

Ce sel de chaux, décomposé par l'acide oxalique, donne son acide sous forme d'un produit sirupeux très-altérable par la chaleur et formant avec la baryte, le plomb et la magnésie, des sels gommeux très-solubles dans l'eau.

Cet acide, dont la formule serait $C^6H^8O^8$, pourrait peut-être, si l'on se rappelle son action réductrice sur le nitrate d'argent, être considéré comme l'aldéhyde de l'acide saccharique $C^6H^{10}O^8$, dont il diffère par H^2 en moins, et serait ainsi à ce dernier ce que l'acide glyoxylique est à l'acide glycolique. Je ne veux cependant rien affirmer à cet égard, n'ayant jamais eu à ma disposition de quantités suffisantes de ce corps me permettant de le soumettre à une étude assez approfondie pour pouvoir me prononcer d'une façon définitive sur sa composition et sa fonction chimique.

L'alcool provenant de la précipitation des sels de chaux précédemment étudiés renferme un glucose.

Pour l'obtenir, on soumet la liqueur à la distillation, on l'évapore à consistance sirupeuse, on reprend le résidu par l'alcool et l'on précipite le glucose par la baryte. Le précipité obtenu est ensuite décomposé par l'acide carbonique, filtré, décoloré sur du noir animal, évaporé à une basse température, puis sous une cloche en présence d'acide sulfurique. On reprend encore une fois le résidu par l'alcool, que l'on n'a plus qu'à faire évaporer pour obtenir le glucose sous forme d'un sirop jaunâtre, non fermentescible, identique avec celui que j'ai obtenu dans les mêmes conditions avec la glycérine et probablement aussi avec la mannitose, obtenue par Gorup-Besanez dans l'oxydation de la mannite sous l'influence du noir de platine.

Dissous dans l'eau acidulée et soumis à l'électrolyse, ce glucose ne donne pas d'acide saccharique comme le glucose ordinaire, mais le même acide sirupeux que celui qui a été obtenu dans l'électrolyse de la mannite.

Enfin, j'ai encore pu constater dans l'électrolyse de la mannite la formation d'une forte proportion d'acide oxalique. Il suffit, en effet, de saturer la liqueur acide primitive par de l'ammoniaque, de l'aciduler d'acide acétique et d'y ajouter du chlorure de calcium pour obtenir un abondant dépôt d'oxalate de chaux.

Quant aux acides saccharique et mannitique, il ne paraît pas s'en former par ce nouveau mode d'oxydation de la mannite.

Glucose.

Le glucose dont j'ai fait usage était du glucose cristallisé extrait du miel au moyen de l'alcool. Dissous dans l'eau acidulée au vingtième d'acide sulfurique dans la proportion de 6 à 7 pour 100 et soumis à l'électrolyse, il a donné des résultats se rapprochant beaucoup de ceux qu'à fournis la mannite.

Au pôle négatif se dégage de l'hydrogène, et au pôle positif un mélange gazeux présentant la composition suivante :

Acide formique	22,8
Oxyde de carbone	18,2
Oxygène	59,0

Quant à la liqueur oxydée, j'ai trouvé qu'elle renfermait du trioxyméthylène facile à isoler par distillation, de l'acide formique et de l'acide saccharique. Pour séparer ces deux acides du glucose avec lequel ils sont mélangés, on sature la liqueur par du carbonate de chaux, on filtre et l'on évapore.

Vers la fin il se dépose des cristaux de formiate de chaux, dont on augmente la proportion par une addition d'alcool. Ce formiate de chaux, convenablement purifié, renferme 30,5 pour 100 de calcium (la théorie exige 30,76). Transformé en sel de plomb, il a donné 70,0 pour 100 de plomb (la théorie exige 69,6). La liqueur alcoolique provenant de la précipitation du formiate de chaux est ensuite évaporée à consistance sirupeuse, puis de nouveau additionnée d'alcool qui précipite du saccharate acide de chaux, qu'on lave à plusieurs reprises à l'alcool bouillant. On le dissout dans l'eau, on précipite la chaux par l'acide oxalique, on filtre et l'on fait évaporer la li-

queur à une basse température, puis sous une cloche en présence de fragments de potasse, pour la débarrasser de l'acide formique qu'elle renferme. Le résidu est ensuite dissous dans l'eau et saturé par du carbonate de chaux. En ajoutant de l'alcool à la liqueur filtrée, on obtient le saccharate de chaux, qui, desséché, a donné 8,8 pour 100 de calcium (la théorie exige 8,7). Ce même sel, dissous dans l'eau et additionné d'eau de chaux, a fourni un abondant précipité de saccharate neutre, renfermant 16,7 pour 100 de calcium (la théorie exige 16,13). Enfin, transformé en saccharate neutre de baryte, il a donné 37,6 pour 100 de baryum (la théorie exige 37,95).

ÉLECTROLYSE DES ALCOOLS, LES DEUX ÉLECTRODES ÉTANT SÉPARÉES PAR UNE CLOISON POREUSE.

Dans les expériences précédentes, faites sur l'électrolyse des alcools, les deux pôles de la pile plongeaient, comme on l'a vu, dans la liqueur sans cloison séparatrice.

Il était intéressant de voir si les résultats seraient les mêmes en séparant les deux électrodes par une cloison poreuse.

Pour examiner cette question, j'ai fait usage d'un vase de verre, dans lequel plongeait un vase poreux de pile, muni à sa partie supérieure d'un gros tube de verre qui lui était relié par un large tuyau de caoutchouc. Le tube de verre portait un bouchon donnant passage à l'électrode positive et à un tube de dégagement permettant de recueillir les gaz qui pouvaient se dégager. Quant à l'électrode négative, elle venait plonger dans le vase extérieur. Dans le cas où l'on voulait examiner les gaz qui s'en dégageaient, elle était recourbée à sa partie inférieure de façon à pouvoir y disposer une éprouvette, et toute la partie de l'électrode qui ne se trouvait pas engagée sous cette éprouvette était recouverte d'une gaîne de gutta-percha.

Dans tous les cas, je n'ai jamais observé sur cette électrode qu'un dégagement d'hydrogène pur.

J'ai soumis ainsi à l'électrolyse, dans cet appareil, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et la glycérine.

Alcool méthylique.

De l'alcool méthylique pur, additionné d'environ 5 pour 100 d'eau acidulée au quart d'acide sulfurique, a été introduit dans le vase poreux. Dans le vase extérieur, j'ai mis de l'eau acidulée à 2 pour 100 d'acide sulfurique. De l'hydrogène pur s'est dégagé au pôle négatif, et au pôle positif j'ai pu recueillir une faible proportion de gaz, que j'ai reconnu être formés d'oxygène, d'oxyde de carbone et d'un peu d'acide carbonique.

Après quarante-huit heures, les liquides renfermés dans les deux vases ont été examinés.

Dans le liquide du vase poreux j'ai reconnu, par les mêmes méthodes déjà indiquées dans l'électrolyse de cet alcool, la présence du formiate de méthyle, du méthylal et d'une petite quantité d'acide méthylsulfurique, que j'ai pu isoler à l'état de sel de chaux.

Le liquide du vase extérieur renfermait également une petite quantité de formiate de méthyle et de méthylal, mais en proportion très-faible. Ces deux composés n'avaient pas dû en effet s'y former, mais y avaient simplement pénétré par les pores du vase poreux.

Si, au lieu de mettre dans le vase extérieur de l'eau simplement acidulée, on y introduit le même liquide que celui du vase poreux, c'est-à-dire de l'alcool acidulé d'acide sulfurique, les résultats sont encore les mêmes; la liqueur du vase poreux renferme, après l'électrolyse, les produits d'oxydation de l'alcool, tandis que celle du vase extérieur n'est pas sensiblement modifiée.

Alcool éthylique.

Les expériences ont été conduites avec l'alcool éthylique exactement de la même manière que celles qui viennent d'être décrites pour l'électrolyse de l'alcool méthylique.

Dans le vase poreux, on a placé de l'alcool additionné de 5 pour 100 d'eau acidulée au quart d'acide sulfurique, et dans le vase extérieur, soit de l'eau simplement acidulée, soit de l'alcool additionné d'acide.

Au pôle positif, tout l'oxygène était absorbé pour oxyder l'alcool, sans production d'acide carbonique ou d'oxyde de carbone.

Après quarante-huit heures, les deux liquides ont été examinés. Dans celui du vase poreux, j'ai pu constater la présence de l'aldéhyde, de l'acétate et du formiate d'éthyle, du monoéthylate d'éthylidène décrit précédemment et d'un peu d'acide éthylsulfurique.

Le liquide du vase extérieur n'a jamais renfermé que des quantités minimes de ces mêmes composés, qui s'y étaient introduits par les pores du vase poreux.

Glycérine.

Le même mode opératoire a été suivi dans l'électrolyse de la glycérine, et les résultats ont encore été les mêmes.

Dans le vase poreux, on a introduit de la glycérine étendue des deux tiers de son volume d'eau acidulée au dixième d'acide sulfurique, et dans le vase extérieur de l'eau simplement acidulée ou le même liquide que celui du vase poreux. Dans les deux cas, les résultats ont été identiques. Au pôle négatif se dégageait de l'hydrogène pur, et au pôle positif un mélange d'oxyde de carbone, d'acide carbonique et d'oxygène non absorbé.

Au bout de quarante-huit heures, l'opération a été arrêtée. J'ai reconnu alors, en suivant la même marche que

celle indiquée précédemment pour l'électrolyse de cet alcool sans cloison séparatrice, que la liqueur du vase poreux renfermait des acides acétique, formique et oxalique, du trioxyméthylène et de ce même glucose que j'ai considéré comme un produit de polymérisation du trioxyméthylène.

Quant à l'eau ou à la glycérine acidulée du vase extérieur, elle n'avait pas subi de modification.

D'après ces résultats, on voit donc que, dans l'électrolyse des alcools, les résultats sont les mêmes que l'on opère dans un appareil cloisonné ou avec des électrodes plongeant dans la liqueur sans aucune séparation. L'oxygène qui se dégage au pôle positif paraît donc seul exercer une action.

ÉLECTROLYSE DES ACIDES ACÉTIQUE, FORMIQUE ET OXALIQUE EN PRÉSENCE DE L'EAU ACIDULÉE.

D'après les résultats qui précèdent, l'électrolyse des alcools en présence de l'eau acidulée d'acide sulfurique fournit donc comme produits principaux et surtout comme produits ultimes de la réaction les acides acétique, formique et oxalique; d'un autre côté, les produits intermédiaires qui se forment donnant également naissance à ces trois acides, je crois utile d'indiquer les résultats obtenus par l'électrolyse de ces trois acides pris séparément.

De façon à me placer dans des conditions à peu près semblables à celles qui se présentent lors de l'électrolyse des alcools, que j'ai toujours employés en excès pour éviter autant que possible la destruction des produits formés, j'ai eu soin, en électrolysant ces acides, d'en introduire dans l'eau acidulée une quantité supérieure à celle que le courant pouvait détruire.

Acide acétique.

25 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, additionnés de 40 centimètres cubes d'eau acidulée au

dixième d'acide sulfurique, ont été soumis à l'action du courant produit par 4 éléments Bunsen.

Après deux ou trois heures de marche, le gaz qui se dégage au pôle positif est recueilli et soumis à l'analyse. Il renferme :

Acide carbonique	41,3
Oxyde de carbone	11,4
Oxygène	47,3
	100,00

Après vingt-quatre heures, sa composition est :

Acide carbonique	45,4
Oxyde de carbone	9,2
Oxygène	45,4

Après trente-six heures, la proportion d'acide carbonique est encore un peu plus forte relativement à celle de l'oxyde de carbone et de l'oxygène.

Les proportions de ces trois gaz varient du reste, comme je l'ai observé, avec la concentration de la liqueur et surtout avec l'intensité du courant. Plus ce dernier est faible, plus la proportion d'acide carbonique est considérable par rapport à celle de l'oxyde de carbone et de l'oxygène.

Après quarante-huit heures, l'opération est arrêtée. Une portion de la liqueur est exactement saturée par de la soude et additionnée de nitrate d'argent; par l'ébullition, elle donne une abondante réduction d'argent métallique indiquant la présence de l'acide formique. Une autre portion de la liqueur, saturée par de l'ammoniaque, puis acidulée par de l'acide acétique et additionnée de chlorure de calcium, ne donne aucun précipité, preuve qu'il ne s'est pas formé d'acide oxalique.

Sous l'influence de l'électrolyse, l'acide acétique se transforme donc en acide formique avec production d'acide

carbonique mélangé d'une petite quantité d'oxyde de carbone.

Acide oxalique.

L'acide oxalique ne m'a fourni que de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone dans la proportion d'environ 50 pour 100 d'acide carbonique, 10 pour 100 d'oxyde de carbone, le reste étant constitué par de l'oxygène.

Comme dans l'électrolyse de l'acide acétique, j'ai reconnu que la proportion de l'acide carbonique par rapport à celle des autres gaz augmente avec la concentration de la liqueur et la diminution de l'intensité du courant.

L'électrolyse a été faite sur une solution saturée à froid d'acide oxalique.

Après quarante-huit heures de marche, la liqueur a été saturée par du carbonate de chaux, filtrée et évaporée à sec; le résidu a été nul. L'acide oxalique se transforme donc simplement en acide carbonique et oxyde de carbone.

Acide formique.

De l'acide formique étendu d'eau acidulée d'acide sulfurique, soumis à l'électrolyse, n'a donné, comme l'acide oxalique, que de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. En opérant sur de l'acide formique concentré, on n'obtient, comme l'a démontré M. Bourgoin, que de l'acide carbonique.

D'après ces expériences, on voit donc que les acides acétique, oxalique et formique ne donnent par l'électrolyse que de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, dont les proportions varient avec la concentration de l'acide et l'intensité du courant, l'acide carbonique prédominant à mesure que la liqueur est plus concentrée et le courant plus faible.

D'un autre côté, les alcools eux-mêmes donnant toujours ces mêmes acides comme produits principaux, et surtout

comme produits ultimes, il en résulte donc que par l'action du courant ils se trouvent complétement oxydés et détruits. On peut, du reste, arriver directement à ce résultat en poussant assez loin l'électrolysation de l'alcool.

On constate alors qu'il arrive un moment où la liqueur ne renferme plus que de l'acide sulfurique, tout l'alcool ayant disparu à l'état d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, mais après avoir passé par de nombreux produits intermédiaires que l'on peut isoler en maintenant dans la liqueur un excès d'alcool.

ÉLECTROLYSE DES ALCOOLS EN PRÉSENCE D'EAU ACIDULÉE D'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Les produits qui prennent naissance par l'électrolyse des alcools en présence de l'eau acidulée d'acide sulfurique étant tous des produits d'oxydation, l'acide sulfurique ne paraît jouer aucun rôle spécial et ne semble servir qu'à permettre d'électrolyser la liqueur pour obtenir de l'oxygène, qui se fixe plus ou moins complétement sur l'alcool. S'il en est ainsi, quel que soit l'acide employé, les résultats doivent être les mêmes, et c'est pour vérifier ce fait que j'ai entrepris, en me plaçant dans les mêmes conditions, l'électrolyse des alcools dans une liqueur rendue acide par de l'acide phosphorique.

L'eau acidulée de ce dernier acide s'électrolyse beaucoup moins facilement que l'eau acidulée d'acide sulfurique. Ainsi, ayant déterminé la proportion d'hydrogène qui se dégage au pôle négatif lorsqu'on soumet à l'électrolyse de l'eau acidulée de 4 à 5 pour 100 d'acide sulfurique, j'ai trouvé que pour une même intensité du courant il fallait, pour arriver à un dégagement à peu près égal de ce gaz pendant le même temps, faire usage d'eau renfermant environ 12 pour 100 d'acide phosphorique sirupeux.

Aussi, pour réaliser l'électrolyse des alcools en présence

de cet acide, j'ai dû en ajouter une proportion plus considérable que je ne l'avais fait d'acide sulfurique.

Mes expériences dans ces nouvelles conditions ont porté sur les alcools éthylique, méthylique, la glycérine et le glycol.

Alcool éthylique.

100 centimètres cubes d'alcool ont été additionnés de 30 centimètres cubes d'un mélange en parties égales d'eau et d'acide phosphorique sirupeux et soumis à l'action d'un courant produit par 5 éléments Bunsen. Au pôle négatif s'est dégagé de l'hydrogène, mais au pôle positif aucun gaz n'a pris naissance, tout l'oxygène étant absorbé, comme cela a lieu également dans l'électrolyse de ce même alcool en présence d'acide sulfurique.

Après quarante-huit heures la liqueur a été soumise à la distillation, et j'ai pu constater dans le produit distillé, en opérant comme je l'ai indiqué précédemment, la présence de l'aldéhyde, d'acétate et de formiate d'éthyle, ainsi que d'une petite quantité de monoéthylate d'éthylidène et d'acétal, que j'ai isolés en traitant par la potasse caustique en tube scellé le mélange de ces deux corps avec les éthers, c'est-à-dire le produit tel qu'on l'obtient après sa séparation de l'alcool par des distillations sur du chlorure de calcium.

Lorsque l'électrolyse de l'alcool vinique s'effectue en présence d'acide sulfurique, on a vu qu'il se forme de l'acide éthylsulfurique. Or, avec l'acide phosphorique, je n'ai pu constater la formation d'acide éthylphosphorique. La liqueur après l'action du courant étant saturée par du carbonate de baryte, portée à l'ébullition pour chasser l'alcool, puis filtrée, donne, par l'évaporation, un dépôt cristallin formé simplement d'acétate et de formiate de baryte. Ces cristaux, en effet, décomposés avec précaution par de l'acide sulfurique étendu, ne donnent, après filtra-

tion et évaporation de la liqueur à une basse température, aucun résidu appréciable dans lequel on puisse constater la présence d'acide éthylphosphorique.

Acide méthylique.

L'électrolyse de cet alcool a été conduite exactement de la même manière que celle de l'alcool éthylique. Au pôle négatif s'est dégagé de l'hydrogène, et au pôle positif une très-faible proportion d'un mélange gazeux formé d'oxyde de carbone, d'acide carbonique et d'oxygène.

Après quarante-huit heures, la liqueur distillée a donné un mélange de méthylal et de formiate de méthyle facile à séparer, par le chlorure de calcium, de l'alcool qui l'accompagne.

En outre, de même que dans l'électrolyse de l'alcool vinique il ne se forme pas d'acide éthylphosphorique, de même aussi je n'ai pu constater la formation d'acide méthylphosphorique avec l'alcool méthylique.

On voit donc que, à part la formation des acides méthyl et éthylphosphorique, les produits formés pendant l'électrolyse des alcools éthylique et méthylique sont identiques, que l'on fasse usage, pour rendre la liqueur acide, d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique. En outre, la proportion de ces produits est sensiblement la même. Ainsi, pour l'alcool méthylique, j'ai toujours obtenu en quarante-huit heures 10 à 12 centimètres cubes du mélange de méthylal et de formiate de méthyle pour 100 centimètres cubes de liqueur, que l'électrolyse s'effectue en présence d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique, et de même, pour l'alcool éthylique, la proportion des corps formés a été de 5 à 8 centimètres cubes. Mais, dans ce dernier cas, il y a des pertes inévitables qui rendent cette détermination moins exacte, à cause des difficultés que l'on éprouve à séparer les éthers de l'alcool qui les accompagne, tandis

que, au contraire, cette séparation s'effectue beaucoup plus facilement avec l'alcool méthylique, par la propriété qu'il possède de se combiner avec le chlorure de calcium.

Glycérine.

100 centimètres cubes de glycérine, additionnés de 30 centimètres cubes d'un mélange en parties égales d'eau et d'acide phosphorique sirupeux, ont été soumis à l'action d'un courant fourni par 5 éléments Bunsen. Au pôle négatif s'est dégagé de l'hydrogène, et au pôle positif un mélange gazeux formé d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'oxygène.

Après quarante-huit heures la liqueur, neutralisée par du carbonate de baryte, a été soumise à la distillation. Elle a donné comme produit distillé une solution de trioxyméthylène réduisant le nitrate d'argent ammoniacal, formant de l'oxysulfure avec l'hydrogène sulfuré, et donnant par l'évaporation sous une cloche, en présence d'acide sulfurique, du trioxyméthylène en masse blanche, amorphe, insoluble dans l'eau.

Quant au résidu de la distillation, j'ai pu y reconnaître la présence des acides acétique, formique et glycérique, ainsi que du même glucose que j'avais déjà obtenu dans l'électrolyse de la glycérine en présence d'acide sulfurique.

Enfin, si l'électrolyse est continuée assez longtemps, la liqueur renferme de l'acide oxalique.

Glycol.

10 grammes de glycol, additionnés de 4 centimètres cubes d'un mélange parties égales d'eau et d'acide phosphorique, ont été soumis à l'action d'un courant produit par 4 éléments Bunsen.

Au pôle négatif s'est dégagé de l'hydrogène, et au pôle

positif un mélange d'oxyde de carbone, d'acide carbonique et d'oxygène.

Après vingt-quatre heures l'opération a été arrêtée, et, après avoir traité la liqueur comme je l'ai indiqué précédemment pour l'électrolyse de ce même alcool en présence d'acide sulfurique, j'ai pu y constater la présence du trioxyméthylène, des acides formique, acétique et glycolique, et du même glucose que celui qui se forme dans l'électrolyse de la glycérine.

ACTION DE L'OZONE SUR LES ALCOOLS.

Lorsque j'ai entrepris l'étude de l'oxydation des alcools par l'oxygène électrolytique, j'avais pensé que l'ozone pourrait fournir des résultats analogues. J'ai dû bientôt abandonner cette idée. L'ozone agit en effet sur ces composés d'une façon très-lente, en même temps qu'il les altère profondément. C'est ainsi par exemple que, si l'on fait passer dans des solutions de glycérine, de glucose ou de mannite étendues ou concentrées de l'oxygène ozoné, le gaz qui s'échappe est encore fortement odorant, preuve que l'ozone n'a été absorbé que d'une façon très-incomplète; la liqueur, en outre, après plusieurs jours d'action, n'est que très-faiblement acide et ne paraît renfermer que des quantités très-faibles d'acides acétique ou formique. Il se produit en outre, comme je l'ai constaté plus tard, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

Ce mode d'oxydation a cependant donné naissance à un fait assez curieux, qui, je crois, mérite d'être signalé : c'est l'inégale oxydabilité des alcools. Contrairement, en effet, à ce que l'on aurait pu supposer, ce sont les alcools d'atomicité élevée, tels que la glycérine, la mannite, le glucose, qui s'oxydent le moins rapidement.

Pour m'en assurer, j'ai fait usage d'un appareil qui se compose d'un tube en verre très-mince de 1 mètre de lon-

gueur, étranglé au tiers environ de sa hauteur à partir de sa base. Dans la partie la plus longue de ce tube et venant reposer sur l'étranglement est disposée une tige en verre plein, recouverte d'une feuille d'étain et reliée au pôle d'une bobine par un fil de platine soudé dans le tube extérieur. Ce dernier, à son tour, est recouvert d'un fil de cuivre relié à l'autre pôle de la bobine. La feuille d'étain du tube intérieur est imprégnée du corps que l'on veut étudier. On remplit le tube d'oxygène, et, quand on est assuré que tout l'air est chassé, on le ferme à la lampe à sa partie supérieure, tandis que sa partie inférieure plonge dans l'eau. On met la bobine en marche : il se produit de l'ozone à l'intérieur du tube, qui, à mesure qu'il est absorbé, se trouve remplacé par l'eau qui monte dans la partie inférieure du tube.

Connaissant le volume primitif du tube et déterminant la quantité d'oxygène qui s'y trouve après l'expérience, mélangé à de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, on en déduit aisément la quantité d'oxygène absorbé dans un temps donné.

Or voici les résultats, rapportés à 100 volumes d'oxygène et à une durée de marche de l'expérience de dix heures, auxquels je suis arrivé :

		Oxygène introduit dans le tube pour 100.
L'alcool vinique a absorbé en dix heures	......	87,0
L'alcool méthylique »	......	47,0
Le glycol »	......	19,0
La glycérine »	.....	10,3
La mannite »	......	8,5
Le glucose »	......	6,2

Ces résultats n'ont rien d'absolu et varient probablement avec les quantités d'électricité dont on dispose. Mais comme les expériences ont toujours été faites dans des conditions

à peu près identiques, les résultats doivent être comparables. Ils offrent, du reste, des différences assez grandes pour mettre hors de doute la différence d'oxydabilité des alcools sous l'influence de l'ozone.

L'oxydation de ces mêmes alcools par l'oxygène électrolytique vient, du reste, aussi démontrer le même fait.

De façon à rendre aussi par cette méthode les résultats comparables entre eux, j'ai pris 10 grammes d'alcool que j'ai dissous dans 100 centimètres cubes d'eau acidulée au vingtième d'acide sulfurique, et j'ai soumis ce mélange à l'action du courant produit par 4 éléments Bunsen.

L'hydrogène était recueilli au pôle négatif, et au pôle positif le mélange gazeux d'acide carbonique, d'oxygène et d'oxyde de carbone, dans lequel on déterminait la proportion d'oxygène qu'il renfermait.

Les résultats consignés ci-dessous sont rapportés à 100 volumes d'hydrogène, c'est-à-dire que l'on a obtenu la proportion d'oxygène absorbé en retranchant de 50 volumes la proportion d'oxygène retrouvé dans le mélange gazeux :

Alcool vinique.......	50,0	(tout l'oxygène est absorbé.)
» méthylique....	48,5	d'oxygène absorbé.
Glycol......	41,3	»
Glycérine............	39,0	»
Mannite.............	32,5	»
Glucose.............	16,0	»

On peut donc admettre que par ces deux modes d'oxydation, ozone et oxygène électrolytique dans une liqueur acide, l'oxydabilité des alcools est en raison inverse de leur atomicité.

ACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE SUR LES ALCOOLS.

Mes essais ont porté sur de l'eau oxygénée acide, neutre ou alcaline, à différents états de concentration.

10 centimètres cubes d'eau oxygénée légèrement acidulée par de l'acide sulfurique ou phosphorique et chargée de 4,2 volumes d'oxygène ont été additionnés de 5 centimètres cubes d'alcool éthylique, méthylique, de glycol, de glycérine ou d'une solution concentrée de glucose.

Après deux jours de contact, j'ai pu reconnaître, à l'aide d'une solution de permanganate de potasse, qu'aucune décomposition et, par suite, aucune fixation d'oxygène sur l'alcool n'avait eu lieu.

Ainsi 2 centimètres cubes d'eau oxygénée pure décolorait $5^{cc},3$ de permanganate de potasse et 2 centimètres cubes des mélanges de cette même eau oxygénée avec les alcools et, représentant $1^{cc},33$ d'eau oxygénée pure, ont nécessité $3^{cc},5$ à $3^{cc},6$ de permanganate, soit $5^{cc},26$ à $5^{cc},41$ pour 2 centimètres cubes. Le titre est donc, comme on le voit, resté invariable.

Après cinq jours de contact, les résultats ont encore été les mêmes.

J'ai en outre déterminé directement la teneur en oxygène des mélanges d'eau oxygénée avec l'alcool vinique et le glucose. Or, en tenant compte de la dilution de la liqueur occasionnée par l'addition de l'alcool ou la solution de glucose, j'ai constaté que l'eau oxygénée renfermait encore pour l'alcool $4^{vol},0$ d'oxygène et pour le glucose $4^{vol},3$, c'est-à-dire le même volume de gaz qu'avant l'expérience.

Cette détermination a été faite en décomposant dans une éprouvette pleine de mercure un certain volume de liqueur par un peu de peroxyde de manganèse. Or, il est à remarquer que l'oxygène qui se dégage dans ces conditions n'a pas d'action sur l'alcool, puisqu'on retrouve intégralement le même volume de gaz, que l'eau oxygénée soit seule ou mélangée.

Des expériences identiques ont été faites avec une eau oxygénée acide renfermant $10^{vol},7$ d'oxygène et $0^{vol},7$ et j'ai pu encore constater qu'après cinq jours de contact

avec les alcools indiqués précédemment la quantité d'oxygène était restée invariable.

J'ai enfin répété ces mêmes essais sur de l'eau oxygénée neutre ou rendue légèrement alcaline par une addition d'eau de baryte renfermant $0^{vol},6$, $4^{vol},1$ et $10^{vol},3$ d'oxygène. Or, en comparant la richesse en oxygène de la liqueur après un jour et quatre jours de contact avec les alcools, avec celle de l'eau oxygénée conservée pure, j'ai reconnu qu'aucune fixation appréciable d'oxygène sur l'alcool n'avait eu lieu. L'eau oxygénée n'a donc, comme on le voit, aucune action sur ces alcools.

D'après les dernières expériences de M. Berthelot, on sait que dans l'électrolyse, en dehors de l'oxygène et de l'hydrogène qui se dégagent aux deux pôles, trois corps peuvent prendre naissance : l'acide persulfurique, l'ozone et l'eau oxygénée.

Or, dans les conditions où je me suis placé pour réaliser l'électrolyse des alcools, c'est-à-dire en présence d'eau faiblement acidulée, ces corps ne prennent pas naissance ou leur action est nulle.

On a vu, en effet, qu'en effectuant l'électrolyse en présence d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique les résultats sont les mêmes ; il n'y a donc pas lieu de faire intervenir l'action oxydante de l'acide persulfurique, qui, du reste, ne doit pas prendre naissance dans des liqueurs aussi étendues que celles dont j'ai fait usage.

Quant à l'eau oxygénée, j'ai pu reconnaître que son action était nulle.

Enfin l'ozone, quoique exerçant une action oxydante sur les alcools, ne doit pas non plus être la cause des produits d'oxydation qui prennent naissance. J'ai constaté, en effet, combien son action était lente. Des alcools éthylique, méthylique, de la glycérine ou une solution de glucose traversés par de l'oxygène ozoné le laissent passer en grande

partie inaltéré, et ce n'est que par un contact prolongé que de très-faibles quantités de ces alcools se trouvent détruites, et alors avec formation des produits ultimes de leur oxydation, l'acide carbonique et l'oxyde de carbone.

Or, dans l'électrolyse effectuée dans les conditions où je me suis placé, il y a, à mon avis, deux phénomènes bien distincts à considérer :

L'un, la décomposition de l'eau acidulée par le courant avec formation d'hydrogène et d'oxygène ; le premier de ces gaz se dégage toujours à l'état de liberté sans exercer d'action sur l'alcool, puisque, si l'on fait usage d'un appareil cloisonné, l'alcool qui se trouve en contact avec l'électrode négative ne subit aucune altération ;

L'autre, la fixation de l'oxygène sur l'alcool, de telle sorte que l'on pourrait plutôt considérer l'ensemble des faits fournis par ce travail, non pas comme une électrolyse des alcools, mais comme l'action de l'oxygène provenant de l'électrolyse sur ces alcools.

Envisagée à ce point de vue, la méthode pourrait s'appliquer à l'étude de l'oxydation d'un grand nombre de corps et présenterait sur les procédés ordinaires d'oxydation l'avantage de s'effectuer à une basse température et en présence de réactifs peu énergiques, ce qui dans bien des cas, et comme je l'ai observé pour les alcools, permet de saisir les différentes phases par lesquelles passe le corps en s'oxydant avant de se trouver complétement brûlé et transformé en ses produits ultimes, l'acide carbonique et l'oxyde de carbone.

SUR LES FORMES VIBRATOIRES DES PLAQUES CIRCULAIRES;

PAR M. C. DECHARME [1],
Docteur ès sciences,
Professeur de Physique à l'École préparatoire à l'Enseignement supérieur des Sciences et des Lettres, et au Lycée d'Angers.

Pour étudier le mode de vibration des plaques métalliques, Chladni et après lui Savart répandaient sur elles du sable fin, les mettaient en vibration avec l'archet ou par tout autre moyen, et observaient les *figures acoustiques* produites lorsque le sable, chassé des points vibrants, venait s'arrêter aux endroits qui se trouvaient en repos (du moins en repos relatif), ensemble qui constituait les lignes nodales. La complication de ces lignes allait croissant à mesure que le son s'élevait, et l'on ne connaît pas encore aujourd'hui de relations précises entre les figures acoustiques de Savart et la hauteur des sons correspondants.

En se contentant de mettre du sable à la surface des plaques vibrantes et d'attendre qu'il se déposât suivant les lignes nodales, on examinait le phénomène *à l'état statique,* ce qui ne pouvait donner une idée exacte du mode de vibration du plateau, surtout pour les sons élevés; tandis que le plus intéressant est d'observer le phénomène *à l'é-*

([1]) Les résultats obtenus par M. Decharme se trouvent déjà consignés pour la plupart dans le Mémoire de Chladni, de 1787, ainsi qu'on peut le voir dans l'édition française de son *Acoustique,* Paris, 1809. La loi la plus importante énoncée dans le Mémoire actuel, que la hauteur du son est proportionnelle au carré du nombre des lignes nodales diamétrales, est déjà dans Chladni.

Mais cette loi était complétement sortie de l'enseignement et ne se trouve dans aucun Traité de Physique. M. Decharme, en la publiant de nouveau, a donc rendu service, et, en la retrouvant, sans connaître les travaux de Chladni et par une méthode un peu différente, il a fait un travail en quelque sorte original. (*Note de la Rédaction.*)

tat dynamique, c'est-à-dire de surprendre en quelque sorte la nature sur le fait, selon l'expression de Fontenelle, en montrant les formes vibratoires elles-mêmes dessinées à la surface des plaques. Pour cela, il suffit d'y répandre une mince couche d'eau (ou d'un liquide quelconque bien fluide). En mettant alors le plateau en vibration, on voit le liquide vibrer lui-même partout où les portions sous-jacentes sont en mouvement oscillatoire. C'est le moyen que j'ai employé.

Telle est l'idée qui a été le point de départ de mes recherches sur ce sujet [1] et qui sert de base à tout ce qui va suivre.

Savart, en expérimentant sur des plaques métalliques (en tôle de fer et en laiton), n'a fait que constater les divergences qui se produisent dans les résultats obtenus. Les rapports trouvés pour une plaque ne s'accordant pas avec ceux d'une autre plaque de même nature, il attribua ces différences au défaut d'homogénéité de la matière et ne donna pas suite à ses expériences. Il se contenta de classer les nombreuses figures obtenues, sans se préoccuper des sons correspondants.

Pour éviter cet inconvénient capital, j'ai borné mes premières recherches à l'étude des formes vibratoires des plateaux circulaires de verre à glace, présentant une assez grande homogénéité et une épaisseur sensiblement constante dans toute leur étendue. Les résultats qui seront relatés plus loin se rapportent spécialement à ces sortes de plateaux, dont les diamètres varient de $0^{m},35$ à $0^{m},50$ et les épaisseurs de $0^{m},0016$ à $0^{m},004$.

Je vais d'abord donner une idée générale du phénomène, en faisant connaître les dispositions expérimentales adoptées, ce qui permettra de préciser le but de ces recherches.

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. LXXXVI, p. 453, et t. LXXXVII, p. 251, 354 et 551.

Dispositions expérimentales. — Le plateau circulaire soumis à l'expérience, choisi d'épaisseur uniforme, est percé à son centre d'une ouverture de $0^m,006$ de diamètre et fixé en ce point, au moyen d'une vis de pression à large tête, sur un pied très-lourd; de petites rondelles de cuir sont placées entre le verre et la vis ou le support.

Après avoir garni le pourtour du plateau d'une légère bordure de cire à modeler, on le dispose horizontalement (à l'aide d'un niveau à bulle circulaire) et on le recouvre complétement d'une couche d'eau uniforme, de $0^m,001$ à $0^m,003$ d'épaisseur, suivant l'effet que l'on veut produire.

En attaquant alors le plateau avec l'archet perpendiculairement au bord, on fait apparaître à volonté (comme il sera expliqué plus loin) 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, ... réseaux symétriques quadrillés, plus ou moins étendus, tantôt disposés sur le pourtour (réseaux périphériques), tantôt complétement détachés du bord (réseaux excentriques).

Ces réseaux sont formés par une multitude de stries, tantôt obliques, tantôt perpendiculaires entre elles, disposées soit en bandes parallèles équidistantes, soit en quadrillages réguliers d'un très-bel effet.

Il sera prouvé plus loin que ces réseaux correspondent aux ventres de vibration du plateau et que les stries qui les composent en sont les lignes nodales élémentaires.

But de ces recherches. — Je me propose, après avoir fait connaître les réseaux dans leur corrélation avec les figures acoustiques de Savart, dans leur mode de production, leurs formes, leur étendue relative, leur position, leur structure et leur cause, je me propose, dis-je, de déterminer, pour les *plateaux circulaires* de diamètres différents et d'épaisseurs diverses (mais uniformes dans chacun d'eux), les relations qui peuvent exister :

1° Entre les nombres de réseaux (périphériques ou excentriques) et les hauteurs des sons correspondants, ou les nombres de vibrations ;

2° Entre les largeurs des stries constitutives des réseaux (ou plutôt entre les distances de deux stries consécutives) et les nombres de vibrations des sons correspondants.

I.

CORRESPONDANCE ENTRE NOS SYSTÈMES DE RÉSEAUX ET LES SYSTÈMES DE NODALES DE CHLADNI.

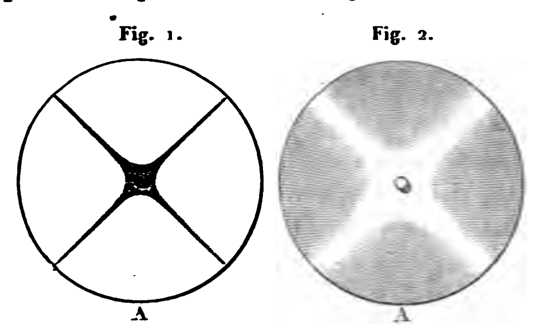
Avant de parler de ces réseaux, il ne sera pas inutile de rappeler que Chladni a distingué trois modes de vibration des plaques circulaires, donnant lieu à trois systèmes de lignes nodales : le *système diamétral,* pour lequel le plateau se partage en un nombre pair de divisions égales, accusées par autant de nodales dirigées suivant des diamètres; le *système concentrique,* formé exclusivement de nodales disposées suivant des circonférences concentriques à celle du plateau et plus ou moins distantes les unes des autres; enfin, le *système composé,* qui est la réunion des deux précédents, lesquels peuvent exister séparément ou simultanément, selon le mode d'excitation et de fixation du plateau. Nous allons voir quelle correspondance il y a entre nos systèmes de réseaux et ces systèmes de nodales.

Il faut d'abord remarquer que les réseaux avec leurs quadrillages ne se produisent qu'au-dessus des secteurs vibrants auxquels ils correspondent, comme les nodales de Chladni figurent les lignes de repos du plateau, ce dont il est facile de s'assurer par des expériences comparatives, faites sur la même plaque, avec le sable et avec l'eau.

Dans le premier cas on obtiendra, pour le son fondamental, quatre nodales formées par deux diamètres perpendiculaires entre eux (*fig.* 1), et dans le second cas on verra se produire quatre réseaux périphériques (*fig.* 2) entre les lignes nodales dont on a marqué la place, le plateau étant attaqué au même point A dans les deux circonstances.

On verrait également, par l'expérience, que la même correspondance existe pour les divisions en 6, 8, 10, 12, ...

Toutefois, il est à noter que l'eau qui couvre le plateau ayant pour effet, par cette surcharge, de diminuer la vi-



tesse de vibration, il en résulte que chaque son obtenu dans le second cas est abaissé d'un demi-ton ou plus, selon l'épaisseur de la couche liquide; mais nous verrons plus loin que le rapport des intervalles des sons successifs que peut rendre un plateau n'en est pas altéré.

Les *réseaux périphériques* correspondent donc exclusivement au *système diamétral* de Chladni, et peuvent exister isolément sur le plateau vibrant. Les plaques épaisses ne peuvent même donner que ce seul système.

Quant aux *réseaux excentriques,* ils répondent toujours au *système composé,* comme il est facile de s'en assurer par des expériences analogues aux précédentes. Les *fig.* 3 et 4 suffiront pour montrer cette corrélation.

Les réseaux excentriques pour lesquels j'ai pu prendre les hauteurs des sons appartiennent uniquement au *premier ordre,* c'est-à-dire qu'ils sont sur un seul rang, limités extérieurement par *une seule nodale concentrique.* Les réseaux du *second ordre* (*fig.* 5 et 6), sur deux rangs, ne prennent naissance que pour les sons élevés et deviennent déjà d'une étude difficile, que je n'ai pas encore

entreprise; je puis dire cependant qu'ils répondent au système composé de *deux nodales concentriques*. Je ne renonce pas néanmoins à ces recherches (pour le second et le troisième ordre de réseaux excentriques), qu'il est possible d'entreprendre avec des plateaux minces. Il serait

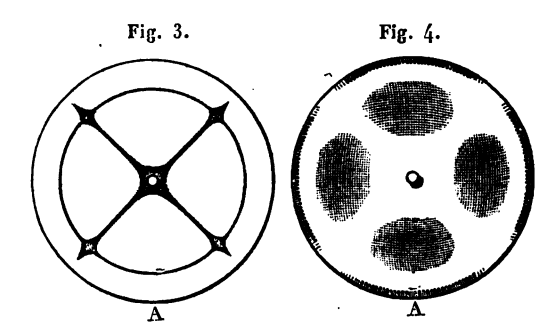


Fig. 3. Fig. 4.

intéressant de savoir si les relations qu'on obtiendrait s'accordent avec les formules de Sophie Germain et de Poisson, bien qu'on n'ait pas affaire ici au système concentrique

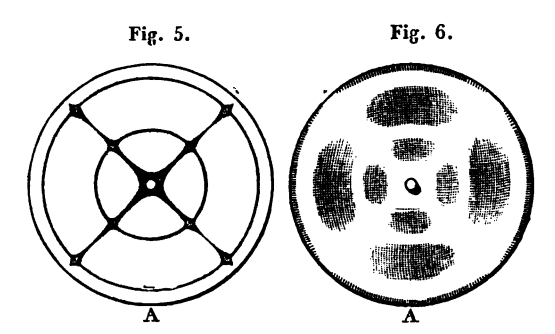


Fig. 5. Fig. 6.

proprement dit, qu'exclut le mode de fixation du plateau par son centre.

Les deux systèmes (périphérique et excentrique) peuven exister simultanément, par suite de la tendance de tout corps élastique à vibrer dans deux sens perpendiculaires entre eux. Le premier système persiste toujours avec le

second. Il peut exister seul dans les notes graves; le second prédomine dans les notes élevées à tel point que les réseaux périphériques sont presque annihilés.

Limites des réseaux. — Les réseaux d'un même système correspondent donc bien aux ventres de vibration du plateau; ils ont pour limites infranchissables les nodales similaires; mais ils n'atteignent leur maximum de développement que pour un coup d'archet très-énergique. On voit donc qu'ils sont, en quelque sorte, les inverses des lignes nodales de Chladni et de Savart. Les uns représentent les surfaces vibrantes tout entières; les autres ne figurent que les lignes de repos ou de séparation des surfaces oscillantes. On pourrait dire, en empruntant à la Photographie une comparaison, que les systèmes de réseaux sont les *positifs* dont les systèmes de nodales seraient les *négatifs*.

Il ne sera pas inutile d'indiquer ici comment on peut produire à volonté les divers systèmes de réseaux périphériques ou excentriques, de fixer leur position, de déterminer leur étendue, de préciser leurs formes et de dire un mot de leur structure.

Moyens de produire les réseaux. — D'après ce qui précède, il est facile de concevoir comment on doit s'y prendre pour produire les divers systèmes de réseaux. L'endroit attaqué par l'archet devant toujours correspondre à un ventre de vibration, il suffira de rendre fixe un autre point du plateau pour être certain d'y faire passer une nodale du système qu'on veut réaliser. Il s'agit donc de choisir convenablement ce point ou ces points à rendre fixes; c'est ce qui va être indiqué pour les deux sortes de réseaux.

1° *Réseaux périphériques.* — Un plateau se partage toujours, par raison de symétrie, en un nombre pair de portions vibrantes. Pour obtenir la division la plus simple, qui correspond au son fondamental ou à quatre secteurs

vibrants, à quatre nodales [1], on touche du bout du doigt le bord du plateau, en dessous, à 45 degrés du point d'attaque avec l'archet.

Pour faire sortir le son suivant, correspondant à six secteurs ou six réseaux, on touche le bord du plateau à 22 degrés environ du point d'attaque, et ainsi de suite. En général, si l'on veut produire le son qui correspond à $2n$ divisions du plateau (n étant égal à 2, 3, 4, ...), il faut rendre fixe un point du bord situé à $\frac{180^\circ}{2n}$ du point d'attaque avec l'archet, ou, mieux, fixer deux points placés à cette même distance de part et d'autre du centre d'ébranlement. Dans ce cas, on peut se servir d'un compas en bois, dont les pointes arrondies sont recouvertes de peau de chamois.

En frappant doucement le plateau, près du bord, avec un marteau de caoutchouc entouré d'une couche d'ouate, on peut aussi déterminer le son fondamental, mais en général celui-là seulement.

2° *Réseaux excentriques.* — Les réseaux excentriques sont plus difficiles à produire que les périphériques, d'abord parce qu'ils ne peuvent commencer à apparaître sur le plateau vibrant que pour des sons déjà élevés, puis parce que les plateaux un peu épais ne se prêtent pas facilement à ce mode de vibration ou s'y refusent absolument. Nous supposerons, dans ce qui va suivre, que l'on opère sur un plateau suffisamment mince, par exemple de $0^m,0019$ d'épaisseur et de $0^m,415$ de diamètre.

Pour faire apparaître les réseaux excentriques avec ce plateau, il faut le toucher du doigt, en dessous, *sur la direction du rayon passant par le point d'attaque.* Ce point doit correspondre à la nodale concentrique unique

---

[1] On verra plus loin qu'il est possible de produire la division d'une plaque en deux parties vibrantes.

qui existe dans ce cas (*fig.* 3). Ici on ne peut, du moins en commençant, procéder à coup sûr, comme pour les réseaux périphériques ; mais, en faisant glisser le bout du doigt sous le plateau, depuis la distance de $0^m,040$ environ jusqu'au bord, on produira les différents systèmes de réseaux excentriques, et l'on aura bientôt trouvé et marqué les points fixes qui correspondent à chacun d'eux, que l'on pourra alors faire naître à volonté.

Comme je l'ai dit pour les réseaux périphériques, il est plus sûr, quand les réseaux doivent être nombreux, de fixer deux points au lieu d'un. Ces points doivent être évidemment placés symétriquement par rapport au rayon passant par le point d'attaque. Les deux doigts suffisent généralement ; mais on peut aussi employer les branches du compas dont il a été question.

Ainsi, avec le plateau mis en expérience, il faut rendre fixe un point situé à

$0^m,036$ à $0^m,034$	du bord	pour le	système de	4	réseaux,
0,030 environ	»	»		6	»
0,026 »	»	»		8	»

c'est-à-dire que la nodale concentrique correspondante, formant la ligne de séparation des deux sortes de réseaux simultanés, a successivement pour rayon approximatif (la position du point fixe pouvant varier de 1 ou 2 millimètres sans changer la hauteur du son et le système de réseaux) :

$r = 0^m,171$ à $0^m,173$	pour le système de	4	réseaux,	
$r' = 0,177$ environ	»	6	»	
$r'' = 0,181$ »	»	8	»	[1].

[1] Il faut remarquer que nous n'avons pas ici, je le répète, le système concentrique proprement dit, et que, par conséquent, les valeurs trouvées pour les rayons des nodales de ce système ne peuvent pas, ce me semble, s'appliquer aux réseaux excentriques, qui se rattachent au système composé.

On peut encore produire le système de quatre réseaux excentriques en frappant le plateau en dessous, vers la moitié du rayon, avec le marteau de caoutchouc ouaté; le liquide peut même sauter en sphérules si le coup est assez énergique.

Considérons maintenant la position, la forme et l'étendue de ces réseaux.

Lorsque les réseaux des deux sortes sont produits simultanément, ils se correspondent toujours deux à deux dans le même secteur (*fig.* 4) et sont par conséquent en même nombre. Les réseaux excentriques du premier ordre, au nombre de quatre, ont une étendue assez considérable, car ils occupent la majeure partie de la zone où ils se forment. Ils peuvent avoir, sur notre plateau de $0^m,415$ de diamètre, jusqu'à $0^m,10$ ou $0^m,11$ dans le sens du rayon et $0^m,13$ à $0^m,18$ dans le sens perpendiculaire. Les systèmes de 6, de 8, ... réseaux excentriques n'offrent rien de particulier, si ce n'est qu'ils diminuent en étendue à mesure qu'ils augmentent en nombre et que leur ensemble se rapproche de plus en plus de la circonférence du plateau.

Enfin, pour une certaine position du point fixe (position qui dépend de la minceur du plateau), on voit naître un second rang de réseaux, assez rapprochés du centre.

Les réseaux excentriques tendent vers la forme circulaire ou plutôt elliptique, dont les grands axes sont perpendiculaires aux rayons du plateau. Leurs centres de figure (que les réseaux aient ou non tout leur développement) sont situés, pour chaque système, sur une même circonférence, concentrique à celle du plateau, et ayant un rayon d'environ :

$0^m,107$	pour le système de	4	réseaux,
0,118	»	6	»
0,128	»	10	»
0,142	»	12	»

Tous les réseaux excentriques sont quadrillés, comme les périphériques, et offrent les mêmes phases d'évolution. Quelquefois, on voit dans un réseau du premier système et dans son symétrique des courbes circulaires ayant un centre commun bien marqué, tandis que les deux autres réseaux, également symétriques, ont une forme presque rectangulaire, mais tendant vers l'ellipse, avec quadrillage.

Enfin, pour tous les réseaux simultanés, périphériques et excentriques, les largeurs des stries sont les mêmes et leur structure est à peu près identique, ce qui n'a rien que de très-naturel, puisque toutes les parties du plateau vibrent à l'unisson. Nous verrons plus loin comment les largeurs des stries ont pu être mesurées et quel rapport il y a entre elles et la hauteur des sons correspondants.

Je ne m'arrêterai pas à décrire les formes symétriques et régulières de ces réseaux fugitifs, leurs évolutions, leurs phases diverses, faciles à observer de près, mais qu'un système de projection approprié peut montrer dans leur mouvement à un nombreux auditoire, car, pour la question présente, c'est le nombre et la disposition, et non la régularité ou la beauté des réseaux qu'il faut considérer ([1]). Pour d'autres recherches, telles que celles qui touchent aux relations entre la largeur des stries et les nombres de vibrations, les réseaux liquides seront utilisés différemment.

Cause de la production des réseaux. — Pour expliquer la production des quadrillages constitutifs des réseaux, il faut admettre ou que ces réseaux sont uniquement dus aux vibrations longitudinales et transversales du liquide et non directement à celles du plateau, ou qu'ils sont la repré-

([1]) Chladni s'extasiait en regardant les figures produites par le sable sur les plaques métalliques vibrantes, figures que personne, disait-il, n'avait vues avant lui ; s'il eût pu observer les délicates et incomparables rides de l'eau, de l'alcool ou du mercure sur un plateau de verre vibrant, il eût été bien autrement émerveillé.

sentation fidèle des formes vibratoires des portions sous-jacentes du plateau.

Dans le premier cas, le liquide reçoit le mouvement oscillatoire dans le sens diamétral seulement et vibre alors spontanément dans une direction perpendiculaire à la première, par une propriété qui serait alors commune aux liquides et aux solides. Les formes vibratoires du plateau ne seraient pas nécessairement celles du liquide qui le recouvre. On ignorerait alors la relation qui peut exister entre ces deux sortes de mouvements.

Dans le second cas, l'explication est très-simple. D'abord il est clair que le coup d'archet perpendiculaire au bord du plateau a pour effet :

1° De déterminer la division du plateau en secteurs symétriques, le mouvement oscillatoire se propageant à droite et à gauche du point d'attaque, suivant des ondes sinueuses, comme celles qu'on peut facilement observer sur les bords d'un vase qui contient du liquide, et même sur un plateau ;

2° De produire en même temps un mouvement alternatif de haut en bas, qui, combiné au précédent, donne lieu au système composé, ce qui explique très-naturellement les réseaux excentriques, lesquels appartiennent à ce système.

D'autre part, les réseaux périphériques, qui naissent du système diamétral, ont même texture réticulaire que les excentriques et doivent, par suite, avoir la même cause. D'ailleurs, on sait qu'avec les corps solides le mouvement vibratoire produit dans un sens en engendre un autre perpendiculaire au premier; de là l'explication des quadrillages rectangulaires qu'offre le liquide au-dessus des surfaces vibrantes.

On verra plus loin comment on peut, à l'aide d'une poudre insoluble délayée dans le liquide, fixer la texture des réseaux mobiles; mais je puis, dès à présent, citer une expérience dans laquelle les stries constitutives de ces ré-

seaux, produites par le dépôt de cette poudre, ne se forment nettement que quand elle est bien en contact avec la plaque vibrante et que la couche d'eau est très-mince, quoique, dans tous les cas, le liquide présente les mêmes formes réticulaires.

A cette occasion, je ferai remarquer que cette poudre produit ici un effet analogue à celui du sable sur une plaque qui a cessé de vibrer. Ce quadrillage, malgré la finesse des détails, malgré cette sorte d'analyse du phénomène, ne montre pas les beaux effets du liquide en mouvement ondulatoire; ce n'est encore que le phénomène vu à l'état statique. Il faut donc, pour en avoir une idée exacte, l'observer, comme je l'ai dit, à l'état dynamique sur la couche liquide elle-même, pendant son mouvement vibratoire. C'est ce qui explique pourquoi l'aspect des réseaux liquides n'est pas le même que celui des stries déposées en lacis linéaire par la poudre employée.

Revenons maintenant à notre sujet. Les deux mouvements vibratoires coexistent donc dans les plateaux circulaires excités par l'archet et fixés par leur centre. Le mouvement diamétral domine dans les sons graves, tandis que le mouvement concentrique l'emporte dans les sons élevés, le système diamétral étant alors presque annulé. L'expérience montre en effet que, jusqu'à la division du plateau en dix secteurs vibrants, on ne voit que des réseaux périphériques, tandis qu'au delà les réseaux excentriques priment les périphériques à tel point, que ceux-ci sont à peine visibles, formant une mince bordure, quand les autres (ceux du premier système surtout) envahissent la majeure partie de la plaque.

En définitive, nous considérons les réseaux liquides des deux sortes comme représentant les formes vibratoires du plateau lui-même.

Dans cette manière de voir, qui nous semble la plus rationnelle, en ce qu'elle rend parfaitement compte des ré-

sultats de l'observation, les stries figurent les nœuds de vibration et peuvent servir à déterminer les longueurs d'onde des sons correspondants.

II.

RELATIONS ENTRE LE NOMBRE DES RÉSEAUX ET LA HAUTEUR OU LE NOMBRE DE VIBRATIONS DES SONS CORRESPONDANTS.

1° *Réseaux périphériques.*

A chaque système de réseaux nettement formés correspond un son d'autant plus élevé que le nombre des réseaux simultanés est plus considérable.

L'expérience démontre qu'en faisant vibrer un plateau, soit à vide, soit muni de sa bordure de cire, soit recouvert d'une couche de liquide plus ou moins épaisse, les *intervalles* entre les sons correspondant aux mêmes systèmes de réseaux ne sont pas changés, bien que le son baisse nécessairement (d'un-demi ton ou même d'un ton) par l'addition du liquide.

On peut donc, sans inconvénient, augmenter ou diminuer la couche d'eau, de manière à obtenir des sons qui coïncident très-sensiblement avec les notes d'un instrument à sons fixes. Mes expériences ont été faites à l'aide d'un piano accordé sur le $la_3 = 870$ vibrations simples.

Pour déterminer la hauteur des sons correspondant aux diverses subdivisions d'un même plateau en 4, 6, 8,... secteurs vibrants, on ne changeait évidemment ni l'eau ni la position des cales qui maintenaient le plateau horizontal; la couche liquide conservait donc la même épaisseur uniforme pour une même série d'expériences comparatives.

Bien que les conclusions des présentes recherches aient pour bases les résultats d'expériences faites avec des plateaux épais, en verre à glace, j'y joins néanmoins ceux que j'ai obtenus avec des plateaux minces (choisis toutefois d'épaisseur assez uniforme et bien plans) de diverses di-

mensions, parce qu'ils concordent très-sensiblement les uns avec les autres, comme on peut le voir dans le Tableau suivant :

A. — *Relations entre les nombres de* réseaux périphériques *et les hauteurs des sons correspondants rendus par des plateaux de verre circulaires, uniformément recouverts d'une couche d'eau de 2 à 3 millimètres d'épaisseur.*

NUMÉROS du plateau.	DIMENSIONS du plateau en millimètres		NOMBRES DE RÉSEAUX.						
	Dia-mètre.	Épais-seur moyenn.	4	6	8	10	12	14	16
I.............	380(1)	1,6	si_{-1}	$ut^{\sharp}_{2}$	si_{2}	$fa^{\sharp}_{3}$	$ut^{\sharp}_{4}$	$fa^{\sharp}_{4}$	si_{4}
II.............	380	2,2	$ré_{1}$	mi_{2}	$ré_{3}$	la_{3}	mi_{4}	la_{4}	$ré_{5}$
III.............	350	2,3	fa_{1}	sol_{2}	fa_{3}	ut_{4}	sol_{4}	ut_{5}	fa_{5}
IV.............	462	3,7	fa_{1}	sol_{2}	fa_{3}	ut_{4}	$<sol_{4}$	″	$<fa_{5}$
V.............	416	3,1	$fa^{\sharp}_{1}$	$sol^{\sharp}_{2}$	$fa^{\sharp}_{3}$	$>ut^{\sharp}_{4}$	$sol^{\sharp}_{4}$	$>ut_{5}$	fa_{5}
VI.............	415	1,7	$fa^{\sharp}_{1}$	sol_{2}	$<fa^{\sharp}_{3}$	$<ut^{\sharp}_{4}$	$<sol^{\sharp}_{4}$	ut_{5}	fa_{5}
VII.............	380	2,9	$sol^{\sharp}_{1}$	$la^{\sharp}_{2}$	$sol^{\sharp}_{4}$	$ré^{\sharp}_{4}$	$la^{\sharp}_{4}$	$ré^{\sharp}_{5}$	$sol^{\sharp}_{5}$
VIII.............	415	2,2	$la^{\flat}_{1}$	$si^{\flat}_{2}$	$la^{\flat}_{3}$	$<mi_{4}$	$<si^{\flat}_{4}$	$ré^{\sharp}_{5}$	$la^{\flat}_{5}$
IX.............	416	4,0	si_{1}	$ut^{\sharp}_{3}$	si_{3}	$fa^{\sharp}_{4}$	$ut^{\sharp}_{5}$	$fa^{\sharp}_{5}$	$<si_{5}$

(1) Si la loi connue $\frac{n}{n'}=\frac{e\,d'^2}{e'\,d^2}$ qui donne la relation entre les nombres de vibrations, les épaisseurs et les diamètres du plateau, n'est pas observée ici, cela tient à ce que la couche d'eau employée n'avait pas la même épaisseur dans tous les cas, deux plateaux égaux pouvant rendre, à volonté, des sons de même hauteur ou des sons différents, suivant l'épaisseur de la couche liquide dont ils sont recouverts. Or, nous avons vu que l'on peut faire varier cette épaisseur sans changer les intervalles musicaux des sons correspondant aux mêmes systèmes de réseaux. J'ai usé de cette latitude pour obtenir des sons fondamentaux embrassant une octave et pour mettre les plateaux exactement à l'unisson avec une note du piano, soit pour le son fondamental, soit pour l'harmonique suivant.

Après les expériences précédentes, ayant eu à ma disposition un grand plateau de verre de $0^m,654$ de diamètre et de $0^m,0031$ d'épaisseur, destiné à une machine électrique ordinaire, j'en ai profité pour vérifier les résultats que j'avais obtenus avec des plateaux beaucoup plus petits. L'expérience en a non-seulement confirmé l'exactitude, mais elle m'a permis d'étendre et de généraliser avec plus de certitude les relations que j'avais trouvées précédemment.

J'ai pu produire assez facilement avec ce plateau toutes les divisions symétriques (excepté celles de 22, 26 et 30) jusqu'à 32 secteurs vibrants et déterminer avec exactitude les hauteurs des sons correspondants. Le plateau, fixé par son centre, rendait à vide, comme son fondamental, la note $mi_{-1} = 81,470$ vibrations simples (Kœnig) de la gamme tempérée, correspondant à la division en 4 secteurs ou à 4 réseaux périphériques. Pour les divisions suivantes, on avait

Nombres de réseaux.	4,	6,	8,	10,	12,	14,	16,	18,	20,...,	24,...,	28,...,	32,...,
Hauteurs des sons.	mi_{-1},	$fa^{\#}_1$,	mi_2,	si_2,	$fa^{\#}_3$,	si_3,	mi_4,	sol_4,	si_4,...,	$fa^{\#}_5$,...,	si_5,...,	mi_6,....

On tire de ce Tableau, comme de celui qui a été dressé d'après les expériences faites avec des plateaux plus petits, les conclusions suivantes, qui peuvent être regardées, après cette vérification, comme tout à fait générales pour les plateaux de verre circulaires de toutes dimensions.

	Nombre de réseaux périphériques ou de secteurs vibrants.		Intervalles musicaux.
1°	De 4	à 8	Une 16e (2 octaves). Rapport 4.
	6	12	
	8	16	
	10	20	
	12	24	
	14	28	
	16	32	
	Rapport 2.		

	Nombre de réseaux périphériques ou de secteurs vibrants.	Intervalles musicaux.
2°	De 4 à 6 8 12 12 18 16 24 Rapport $\frac{3}{2}$.	Une 9e. Rapport $\frac{9}{4}$.
3°	De 10 à 14 14 20 20 28 Rapport 1,40 ou 1,43.	Une 8e (1 octave). Rapport 2.
4°	De 6 à 8 12 16 18 24 24 32 Rapport $\frac{4}{3}$.	Une 7e. Rapport $\frac{16}{9}$.
5°	De 8 à 10 10 12 .... 16 20 20 24 Rapport $\frac{5}{4}$ ou $\frac{6}{5}$.	Une quinte. Rapport $\frac{3}{2}$.
6°	De 12 à 14 14 16 .... 24 28 28 32 Rapport $\frac{7}{6}$ ou $\frac{8}{7}$.	Une quarte. Rapport $\frac{4}{3}$.

On peut faire de ces relations générales un Tableau synoptique dans lequel les intervalles musicaux sont disposés proportionnellement à leurs grandeurs réelles, ce qui en donne une idée d'ensemble facile à saisir.

Ces relations entre les nombres de réseaux (ou de nodales) et les intervalles musicaux montrent une régularité qui, à elle seule, constitue déjà une loi. On voit de plus que, les nombres de réseaux simultanés étant

$$4,\quad 8,\quad 16,\quad 32,$$

ou comme

$$1,\quad 2,\quad 4,\quad 8,$$

les nombres de vibrations des sons correspondants sont entre eux comme

$$1,\quad 4,\quad 16,\quad 64,$$

c'est-à-dire que dans ce cas, où l'on procède par octaves, *les nombres de vibrations sont proportionnels aux carrés des nombres de réseaux* (¹). Mais cette loi peut être étendue, quoique avec moins de justesse, aux autres intervalles, car pour ceux-ci il est difficile d'obtenir exactement les nombres de vibrations, les sons obtenus se trouvant quelquefois compris entre deux notes consécutives de la gamme tempérée. Le Tableau suivant montre cette relation :

(¹) Chladni avait déjà remarqué, en 1787, que « la série des sons de ces espèces de vibrations est en rapport des carrés des lignes nodales » (*Traité d'Acoustique*, Paris, 1809, § 126).

(*Note de la Rédaction.*)

Réseaux périphériques.

NOMBRES de réseaux r.	NOTES.	NOMBRES de vibrations n.	RAPPORTS des nombres de réseaux $\frac{r}{r'}$.	RAPPORTS des nombres de vibrations $\frac{n}{n'}$.	$\sqrt{\frac{n}{n'}}$.	DIFFÉRENCES $\frac{r}{r'} - \sqrt{\frac{n}{n'}}$.	OBSERVATIONS.
4.........	$fa^{\#}_{1}$	v.s. 182,895					Gamme tempérée : $la_3 = 870^{v.s.}$.
			$\frac{3}{2} = 1,5$	$\frac{410,585}{182,895} = 2,2449$	1,499	$-0,001$	
6.........	$sol^{\#}_{2}$	410,585					
			$\frac{4}{3} = 1,333$	$\frac{731,580}{410,585} = 1,7817$	1,334	$+0,001$	
8.........	$fa^{\#}_{3}$	731,580					
			$\frac{5}{4} = 1,25$	$\frac{1127,132}{731,580} = 1,5406$	1,241	$-0,009$	
10.........	$> ut^{\#}_{4}$ (1)	1127,132					(1) 1127,132 $> ut^{\#}_{4} = 1096,132$
			$\frac{6}{5} = 1,2$	$\frac{1642,342}{1127,132} = 1,4571$	1,207	$+0,007$	et $< ré_4 = 1161,310$,
12.........	$sol^{\#}_{4}$	1642,342					mais plus près de $ut^{\#}_{4}$ que de $ré_4$.
			$\frac{7}{6} = 1,166$	$\frac{2254,264}{1642,342} = 1,3726$	1,171	$+0,005$	
14.........	$> ut^{\#}_{5}$ (2)	2254,264					(2) 2254,264, octave de 1127,132.
			$\frac{8}{7} = 1,143$	$\frac{2926,320}{2254,264} = 1,2981$	1,139	$-0,004$	
16.........	$fa^{\#}_{5}$	2926,320					

D'ailleurs, on va voir que cette loi est susceptible d'une vérification expérimentale très-simple. En effet, lorsqu'un plateau circulaire est en vibration, tous les secteurs symétriques en lesquels il se divise spontanément vibrent à l'unisson. D'autre part, à chaque réseau périphérique correspond un secteur. Il résulte de là que, si les nombres de réseaux sont proportionnels aux racines carrées des nombres de vibrations des sons correspondants, il doit en être de même des secteurs considérés isolément, ce qui constitue un moyen de vérifier expérimentalement la loi précédente.

Pour faire cette vérification, il suffisait de prendre successivement les hauteurs des sons rendus par un plateau entier, par sa moitié, son quart, son huitième, ce qui était facile à réaliser.

J'ai trouvé, en effet, que les divisions successives d'un plateau, d'abord entier, puis coupé en 2, 4, 8 secteurs égaux, donnaient successivement chacun *la double octave du secteur précédent*. La même opération, répétée avec un secteur d'un nombre quelconque de degrés, donnant des résultats analogues, la loi peut donc être considérée comme générale. Ainsi, $\frac{s}{s'}$ représentant le rapport des nombres de secteurs d'un même cercle, $\frac{n}{n'}$ le rapport des nombres de vibrations des sons correspondants, on a

$$\frac{s}{s'} = \sqrt{\frac{n}{n'}}.$$

Or, comme on a évidemment

$$\frac{s}{s'} = \frac{r}{r'},$$

donc

$$\frac{r}{r'} = \sqrt{\frac{n}{n'}},$$

ce qui est la vérification annoncée.

Enfin, après ces preuves, il ne sera peut-être pas inutile de faire observer que j'ai souvent trouvé, avec divers plateaux, des notes un peu différentes de celles qui ont été prises pour types, les écarts étant tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, comme on le voit d'ailleurs dans le Tableau précédent, où les différences sont alternativement de signes contraires.

Il ne faut pas oublier aussi que, dans nos expériences, l'élasticité est en jeu, et que ses lois n'ont pas dans les applications une rigueur absolue, l'homogénéité des plateaux n'étant point parfaite et leur épaisseur présentant toujours quelque différence en leurs divers points.

Pour toutes ces raisons, je crois pouvoir conclure de ce qui précède que la loi énoncée doit être considérée comme vraie et aussi générale que peut l'être une loi physique portant sur un tel sujet.

Plusieurs remarques trouvent ici leur place.

a. Nous avons vu qu'avec les plateaux d'épaisseur uniforme l'intervalle entre les sons qui correspondent à 4 et à 6 réseaux est toujours d'*une neuvième* (un ton au-dessus de l'octave); mais, quand cette épaisseur ne présente pas une suffisante uniformité, l'intervalle est d'*une dixième* et même d'*une onzième*; alors, dans ces deux dernières circonstances, en passant de 6 à 8 réseaux, le son ne monte plus que d'*une sixième* dans le premier cas et d'*une quinte* dans le second, de manière à former toujours entre 4 et 6, puis entre 6 et 8 réseaux, des intervalles dont la somme soit égale à *une seizième* ou deux octaves.

b. Il est à remarquer qu'il n'y a pas de sons possibles entre ceux qui donnent lieu à 4 et à 6 réseaux, de même qu'il n'y en a pas entre 6 et 8 réseaux, quoique les intervalles compris entre ces notes soient assez considérables. Il y a bien, dans ces différents cas et dans leurs analogues, quelques sons de transition, anharmoniques, discordants, mais non des sons véritablement musicaux et fixes. Il

semble que, quand ils se produisent, le plateau se partage irrégulièrement.

c. Il est très-difficile, je dirais presque impossible, d'obtenir, avec un plateau de $0^m,40$ de diamètre, épais ou mince, le son fondamental complétement débarrassé d'harmoniques (supérieurs ou inférieurs); ainsi, avec le son fondamental (correspondant à 4 réseaux) on perçoit en même temps la neuvième et la double octave, ainsi qu'un son résultant très-grave. Mais le son qu'il faut prendre est celui qui domine tous les autres, et qu'on peut d'ailleurs, avec un peu d'habitude, faire sortir assez nettement et rendre tout à fait prédominant.

2° *Réseaux excentriques.*

Les réseaux périphériques commencent au son fondamental et se montrent dans les divisions successives du plateau en 6, 8, 10, 12, ... secteurs symétriques. Les réseaux excentriques ne commencent à apparaître sur la couche liquide qu'avec les sons harmoniques déjà élevés. La hauteur du son auquel correspond le premier système de réseaux excentriques (c'est-à-dire le système de 4 réseaux) coïncide, à un demi-ton près au-dessus, avec le son qui naît de la subdivision du plateau en *dix* secteurs périphériques. Ainsi, dans le cas où l'on expérimente avec un plateau de $0^m,416$ de diamètre et de $0^m,003$ d'épaisseur,

le son correspondant à	10 réseaux	périphériques	est l'*ut*$^{\#}_4$	gamme tempérée.
»	4 »	excentriques	» le *ré*$_4$	

Il arrive fréquemment qu'avec certains plateaux minces les deux sons coïncident sensiblement.

On peut, avec un plateau suffisamment mince, obtenir des réseaux excentriques en nombres formant une série analogue à celle des réseaux périphériques, c'est-à-dire

4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, ...;

mais les intervalles musicaux qui séparent les sons correspondants ne sont plus les mêmes, comme on le voit dans le Tableau suivant :

B. — *Relations entre les nombres de réseaux excentriques et les hauteurs des sons correspondants.*

NUMÉROS du plateau.	NOMBRES DE RÉSEAUX et hauteurs des sons correspondants.						
	4	6	8	10	12	14	16
I..............	*sol*$_3$	*ré*$_4$	*sol*$_4$	″	*ré*$_5$	″	″
II..............	*la*$^{*}_{3}$	*fa*$_4$	*la*$^{*}_{4}$	″	″	″	″
III..............	*ut*$_4$	*sol*$_4$	*ut*$_5$	″	″	″	″
IV..............	*ut*$^{*}_{4}$	*sol*$^{*}_{4}$	*ut*$^{*}_{5}$	″	″	″	″
V..............	*ré*$_4$	*la*$_4$	*ré*$_5$	*fa*$_5$	*la*$_5$	*ut*$_6$	*ré*$_6$
VI..............	*ré*$_4$	*la*$_4$	*ré*$_5$	*fa*$_5$	*la*$_5$	″	″
VII..............	$>$ *ré*$^{*}_{4}$	$>$ *la*$^{*}_{4}$	$>$ *ré*$^{*}_{5}$	$>$ *fa*$^{*}_{5}$	$>$ *la*$^{*}_{5}$	″	″
VIII..............	*fa*$_4$	*ut*$_5$	*fa*$_5$	*la*$_5$	*ut*$_6$	*mi*$_6$	*fa*$_6$
IX..............	*fa*$^{*}_{4}$	*ut*$^{*}_{5}$	″	″	″	″	″

On peut vérifier, sur ce Tableau, que, entre les sons qui correspondent

à 4	et à 6	réseaux, il y a un intervalle de		*quinte,*
6	8	»	»	*quarte,*
8	12	»	»	*quinte,*
12	16	»	»	*quarte,*

en sorte que, entre les sons qui correspondent à 4 et à 8 réseaux, il y a un intervalle d'*une octave,* et non de

deux octaves, comme cela a lieu pour les réseaux périphériques ; de même, entre 6 et 12 réseaux, il y a également un intervalle d'une octave. Cette différence entre les réseaux périphériques et les réseaux excentriques tient à ce que les premiers correspondent au mode de division *diamétral* du plateau, et les seconds au mode *composé* des deux systèmes (diamétral et concentrique).

La loi qui lie les nombres de réseaux excentriques aux nombres de vibrations est plus simple que celle des réseaux périphériques. Ici *les nombres de réseaux sont proportionnels aux nombres de vibrations des sons correspondants*.

Si les résultats du Tableau suivant présentent des différences assez sensibles pour les sons élevés, c'est qu'il est difficile d'en apprécier exactement la hauteur avec un piano, et à plus forte raison d'en déterminer les nombres de vibrations [1].

---

[1] J'ai regretté ici de n'avoir pas à ma disposition les appareils nécessaires pour évaluer avec exactitude les nombres de vibrations.

Réseaux excentriques.

NOMBRES de réseaux r.	NOTES.	NOMBRES de vibrations n.	RAPPORTS des nombres de réseaux $\frac{r}{r'}$.	RAPPORTS des nombres de vibrations $\frac{n}{n'}$.	DIFFÉRENCES $\frac{r}{r'} - \frac{n}{n'}$.
4.....	$ré_4$	1164,310			
			$\frac{3}{2} = 1,5$	$\frac{1740,000}{1161,310} = 1,498$	$-0,002$
6.....	la_4	1740,000			
			$\frac{4}{3} = 1,333…$	$\frac{2322,620}{1740,000} = 1,334$	$+0,001$
8.....	$ré_5$	2322,620			
			$\frac{5}{4} = 1,25$	$\frac{2842,076}{2322,620} = 1,223$	$-0,027$
10.....	$>fa_5$ (¹)	2842,076			
			$\frac{6}{5} = 1,2$	$\frac{3480,000}{2842,076} = 1,228$	$+0,028$
12.....	la_5	3480,000			
			$\frac{7}{6} = 1,166$	$\frac{4138,440}{3480,000} = 1,189$	$+0,023$
14.....	ut_6	4138,440			
			$\frac{8}{7} = 1,1428$	$\frac{4645,240}{4138,440} = 1,1204$	$-0,022$
16.....	$ré_6$	4645,240			

(¹) $2842,076 > fa_5 = 2762,076$

$< fa_5^{*} = 2926,320$, mais plus près de fa_5 que de fa_5^{*}.

Dans ce Tableau, les deux premiers rapports sont rigoureusement conformes à la loi énoncée, tandis que les autres présentent des différences assez sensibles, qui s'expliquent d'ailleurs par les mêmes raisons que celles qui ont été données au sujet des réseaux périphériques et, de plus, par les hauteurs très-grandes des sons.

Au lieu de rapporter chaque note à celle qui la précède, on peut les comparer toutes à la première, en opérant de même pour les nombres de réseaux correspondants ; alors

les différences ne portent plus que sur deux rapports, les quatre autres étant exacts.

Les résultats obtenus avec tous les plateaux, concordant très-sensiblement entre eux, tant pour les réseaux périphériques que pour les réseaux excentriques, nous pouvons maintenant les généraliser.

Remarquons auparavant que, pour les réseaux périphériques, les intervalles

de si_{-1} à $ut^{\#}_{2}$
$ré_{1}$ » mi_{2}
$sol^{\#}_{1}$ » $la^{\#}_{2}$
si_{1} » $ut^{\#}_{3}$

sont tous de $\frac{20}{9}$ (la hauteur du premier son étant prise pour unité).

ceux de fa_{1} à sol_{2}
$fa^{\#}_{1}$ » $sol^{\#}_{2}$
$la^{\flat}_{1}$ » $si^{\flat}_{2}$

sont tous de $\frac{9}{4}$.

Dans tous les cas, il y a 14 demi-tons.

Or, l'intervalle entre $\frac{9}{4}$ et $\frac{20}{9}$ étant $\frac{9}{4} \times \frac{9}{20} = \frac{81}{80}$ ou un comma, on peut, sans erreur sensible, prendre l'un de ces rapports, $\frac{9}{4}$ par exemple, pour l'intervalle de *neuvième* entre les sons correspondant à 4 et à 6 réseaux périphériques.

En généralisant donc les résultats précédents, qui s'accordent entre eux, nous formerons le Tableau suivant, dans lequel les notes sont placées à des distances qui correspondent aux intervalles musicaux évalués en demi-tons.

Relations générales entre les nombres des secteurs vibrants (ou des réseaux) et les hauteurs ou les intervalles des sons correspondants, rendus par un plateau de verre circulaire, fixé par son centre et recouvert d'une mince couche d'eau.

Cas particulier : diamètre du plateau = 0m,416; épaisseur = 0m,003; épaisseur de la couche d'eau = 0m,002.

1° RÉSEAUX PÉRIPHÉRIQUES.

Nombres des réseaux	4	6	8	10	12	14	16
Hauteurs des sons (cas particulier)	$fa_1^{\#}$	$sol_2^{\#}$	$fa_3^{\#}$	$> ut_4^{\#}$	$sol_4^{\#}$	$> ut_5^{\#}$	$fa_5^{\#}$
Rapports des nombres de vibrations (en général)	1	$\frac{9}{4}$	4	6	9	12	16
Intervalles (gamme tempérée)				5°	5°	4°	4°
		9°	7°	9°		7°	
		16° (2 octaves).		16° (2 octaves).			
			16° (2 octaves).				
					1 octave.		

2° RÉSEAUX EXCENTRIQUES.

Nombres des réseaux	4	6	8	10	12	14	16
Hauteurs des sons (cas particulier)	$ré_4$	la_4	$ré_5$	$> fa_5$	la_5	ut_6	$ré_6$
Rapports des nombres de vibrations (en général)	1	$\frac{40}{27}$	2	$\frac{64}{27}$	$\frac{80}{27}$	$\frac{96}{27}$	4
Intervalles			3°	3°	3°	2°	
	5°	4°	5°		4°		
	8° (1 octave).		8° (1 octave).				
			8° (1 octave).				

Une conséquence à déduire de ce Tableau général est celle-ci : lorsque l'expérience aura fait connaître, pour un plateau quelconque, la note qui correspond à un nombre de réseaux déterminé, on en pourra conclure immédiatement les hauteurs des sons correspondant à tous les autres réseaux périphériques ou excentriques.

De plus, si la densité des plateaux de verre est la même, comme on connaît aussi la relation qui existe entre les dimensions d'un plateau et la hauteur du son fondamental qu'il rend, on pourrait déterminer à l'avance la note que produira tel plateau, de diamètre et d'épaisseur donnés, pour un système de réseaux proposé (1).

III.

RAPPORT ENTRE LA LARGEUR DES STRIES ET LE NOMBRE DE VIBRATIONS DES SONS CORRESPONDANTS.

Lorsqu'on fait vibrer un plateau recouvert d'une mince couche d'eau et qu'on lui fait rendre des sons différents, on s'aperçoit immédiatement que le nombre des réseaux produits à la surface du liquide va en augmentant à mesure que le son s'élève, tandis que la largeur des stries (ou plutôt la distance entre deux stries consécutives) va au contraire en diminuant.

Quel rapport y a-t-il entre ces deux éléments de la question ?

Tout d'abord on est porté à croire que les largeurs de ces stries sont inversement proportionnelles aux nombres de

---

(1) Au lieu d'employer une couche d'eau ou d'alcool, j'ai pu expérimenter avec une couche de mercure, la plus mince possible, sur un plateau à pied, à rebord et assez épais pour supporter les vibrations sous ce poids de liquide. Les réseaux produits dans cette circonstance étaient d'une grande netteté et parfaitement quadrillés. Il serait facile de les projeter, grâce au grand pouvoir réflecteur du mercure.

vibrations, c'est-à-dire aux hauteurs des sons correspondants; mais on va voir que, si l'on veut appliquer cette loi aux plateaux circulaires fixés par leur centre, elle ne supporte pas le contrôle de l'expérience, et qu'elle doit être remplacée par une autre qui sera formulée plus loin.

J'ai exposé précédemment le mode d'expérimentation employé dans ces recherches : il est nécessaire de s'y reporter pour l'intelligence des explications qui vont suivre; je rappellerai en deux mots les points essentiels. On recouvre le plateau en expérience d'une couche d'eau; on le met en vibration avec l'archet : il se produit aussitôt dans le liquide des stries nombreuses formant un quadrillage plus ou moins étendu, un canevas à mailles plus ou moins serrées, suivant l'énergie du coup d'archet ou la hauteur du son rendu.

Comme il est impossible de mesurer avec quelque précision les largeurs des stries liquides, mobiles et fugitives, le premier résultat à obtenir était la fixité des lignes à mesurer. On peut y arriver par plusieurs moyens.

Après avoir délayé dans l'eau une poudre insoluble (minium, vermillon, sulfate de baryte, poudres colorées, etc.) et répandu le liquide uniformément sur le plateau, on le fait vibrer comme à l'ordinaire.

Lorsqu'on a obtenu bien développés les réseaux que l'on cherche et que la poudre en suspension s'est déposée en quadrillages réguliers dont les lignes représentent les nodales élémentaires, on fait écouler doucement le liquide (au moyen de papier spongieux posé sur le bord du plateau et faisant l'office de siphon), en inclinant peu à peu le plateau. Quand la dessiccation est complète, on peut prendre directement les mesures au compas, ou décalquer une partie des réseaux, ou enlever à l'aide de papier gommé et mouillé la couche pulvérulente, qui donne une empreinte susceptible d'être conservée; ou, enfin, on peut photographier ces réseaux de grandeur naturelle. C'est ce

que j'ai fait pour les systèmes de 4, 6, 8 et 12 réseaux périphériques ([1]).

J'ai aussi employé avec avantage un autre moyen très-simple qui permet de recevoir directement le réseau sur une feuille de papier. Il consiste à appliquer sur le plateau, à l'endroit d'un ventre de vibration (où l'on sait qu'il doit se former un réseau, par exemple au point d'attaque), une feuille de papier mouillé, de manière qu'il adhère dans toute son étendue à la surface du verre. On fait ensuite arriver sur le papier le liquide contenant la poudre en suspension. Alors, en faisant vibrer le plateau, on détermine sur le papier la formation d'un réseau tout aussi nettement que sur le verre lui-même. On fait ensuite écouler le liquide et l'on enlève le papier qui contient le quadrillage suffisamment adhérent pour permettre de prendre des mesures précises et pour être conservé (néanmoins les stries ne résisteraient pas au frottement du doigt, mais, en les passant rapidement dans un vernis, on leur donne de la solidité). On peut même donner au papier une étendue telle qu'il couvre toute la partie du plateau où se développent les stries quadrillées. On a ainsi une figure complète de chaque système de réseaux.

Au lieu d'employer une feuille de papier, on peut se servir avantageusement d'une lame de mica ou de verre mince convenablement découpée. On peut ainsi recevoir sur elle un ou plusieurs réseaux que l'on pourra utiliser pour les projections. C'est sur ces réseaux, relevés de ces différentes manières, et spécialement sur les photographies, que les mesures de comparaison ont été prises.

([1]) Pour obtenir, en grandeur naturelle exacte, les photographies des réseaux, on avait tracé aux extrémités de chacun d'eux des points de repère (que l'on peut y voir encore) qui ont permis, à l'aide des distances prises au compas et reportées sur les images de la chambre obscure, de donner à celles-ci rigoureusement les mêmes grandeurs que les objets à photographier.

Ces photographies montrent en même temps le mode de transformation ou d'évolution des stries en réseaux. On voit, près du bord, des cannelures plus ou moins sinueuses qui s'allongent et se divisent ensuite; plus loin, de longues lignes onduleuses parallèles entre elles; ailleurs, des lignes qui se coupent les unes perpendiculairement, d'autres obliquement, de manière à former des quinconces réguliers, composés de petits anneaux circulaires tangents, tantôt complétement fermés, tantôt plus ou moins ouverts.

Avant de procéder à la mesure des stries, remarquons d'abord leur disposition, soit en lignes parallèles, courbes ou sinueuses, soit en lignes sensiblement droites se coupant perpendiculairement et constituant des quinconces réguliers, disposition commune à tous les réseaux périphériques ou excentriques.

Il résulte de cette symétrie que, suivant l'orientation des dessins, on verra des stries situées à des distances différentes, distances qui sont entre elles sensiblement dans le rapport du côté d'un carré à sa diagonale, ce qui s'explique facilement d'après la disposition même des systèmes de lignes rectangulaires qui constituent les réseaux observés.

La véritable distance des raies devrait être prise entre les lignes isolées étroites; mais, comme les autres stries forment généralement dans tous les réseaux des figures plus régulières, plus étendues, et par suite plus faciles à mesurer, on pourra comparer entre elles ces dernières, mais à la condition de ne prendre les rapports que relativement aux stries de même espèce, ayant, autant qu'il sera possible, même orientation. C'est ce qui a été fait dans les mesures suivantes [1].

---

[1] Les résultats de mesures nombreuses, prises sur les réseaux les plus nets et avec un grand nombre de plateaux de différentes dimensions, montrent qu'il y a des différences très-appréciables entre les largeurs des

Comparons maintenant les stries de même espèce sur les dessins qui correspondent à 4 et à 8 réseaux *périphériques*. Nous trouvons, malgré de légères variantes, que les largeurs des stries quadrillées sont, en moyenne, très-sensiblement doubles les unes des autres, et qu'il en est de même des figures qui correspondent à 6 et à 12 réseaux.

Des résultats analogues ont été obtenus avec d'autres plateaux, sur des mesures prises comme il a été dit précédemment.

Ainsi, quand les nombres des réseaux périphériques sont entre eux dans le rapport de 1 à 2, les largeurs des stries correspondantes sont, au contraire, comme 2 est à 1.

Or, on a vu précédemment (p. 353) que les notes musicales correspondant à 4 et à 8 réseaux, ou à 6 et 12, sont séparées par un intervalle de *deux octaves*, c'est-à-dire que les nombres de vibrations des sons rendus dans ces deux cas sont entre eux comme 1 est à 4.

Les largeurs des stries étant alors respectivement dans le rapport de 2 à 1, il résulte du rapprochement de ces deux faits la loi suivante pour les réseaux périphériques :

Sur les plateaux circulaires vibrants fixés par leur centre, les largeurs des stries sont inversement proportionnelles aux racines carrées *des nombres de vibrations des sons correspondants.*

Pour vérifier cette loi à l'égard des intervalles autres que les octaves, je rappellerai que, avec le plateau de $0^m,416$ de diamètre et de $0^m,003$ d'épaisseur (le même

---

stries de réseaux de même ordre, obtenus avec un même plateau dans des conditions que l'on peut regarder comme identiques, en un mot, que ces distances ne sont pas réellement constantes et oscillent entre certaines limites (peu étendues d'ailleurs), soit parce que les amplitudes des vibrations, variables pour un même coup d'archet, déterminent des distances plus ou moins grandes entre les nodales élémentaires selon leur distance au centre d'ébranlement, soit parce que la hauteur du son rendu a un peu varié durant le coup d'archet, soit pour toute autre cause.

qui a servi à la photographie des réseaux), j'ai trouvé pour les sons correspondants à :

	Réseaux.			
	4.	6.	8.	12.
en général, des intervalles qui sont comme les nombres	1	$\frac{9}{4}$	4	9
et, en particulier pour le plateau ci-dessus mentionné, les notes	$fa\sharp_1$	$sol\sharp_2$	$fa\sharp_3$	$sol\sharp_4$
dont les nombres de vibrations sont respectivement (dans la gamme tempérée).	182,89	410,58	731,57	1642,31
nombres qui sont entre eux comme	1	2,2449	4	8,9796
dont les racines carrées sont	1	1,498	2	2,9964
ou sensiblement	1	1,5	2	3 (1)

D'autre part, l'expérience donne, pour les largeurs des stries correspondantes, sur le même plateau et dans des conditions identiques, les nombres suivants :

		Nombres des réseaux périphériques.			
		4.	6.	8.	12.
		mm	mm	mm	mm
Largeurs des stries	maxima	2,88	1,98	1,5	0,9
	minima	2,66	1,66	1,25	0,75
	moyennes (2)	2,78	1,80	1.34	0,89

---

(1) Ou bien	$fa\sharp_1$,	$sol\sharp_2$,	$fa\sharp_3$,	$sol\sharp_4$.
Rapports des nombres de vibrations	$\frac{4}{3}\frac{25}{24}$,	$\frac{3}{2}\frac{25}{24}2$,	$\frac{4}{3}\frac{25}{24}4$,	$\frac{3}{2}\frac{25}{24}8$,
ou	$\frac{4}{3}$,	3,	$\frac{4}{3}4$,	3.4,
ou	4,	9,	16,	36,
dont les racines carrées sont	2,	3,	4,	6,
ou dans les rapports des nombres	1,	1,5	2,	3.

(2) Moyennes, non des maxima et minima précédents, mais de toutes les mesures prises.

	Nombres des réseaux périphériques.			
	4.	6.	8.	12.
Ces derniers nombres sont entre eux comme les suivants......	mm 3,12	mm 2,02	mm 1,5	mm 1
lesquels ne diffèrent des nombres théoriques..................	3	2	1,5	1

que de quantités qui sont de l'ordre des erreurs d'observation. Certaines expériences particulières ont même donné quelquefois des résultats encore plus approchés de la théorie.

J'ai vérifié, avec le grand plateau de $0^m,654$ de diamètre, que les largeurs des stries étaient, pour les systèmes de 4 et de 8 réseaux, dans le rapport de 2 à 1. L'expérience a donné, en effet, comme moyennes, les nombres $5^{mm},02$ et $2^{mm},5$.

Si l'on fait une recherche analogue pour les stries isolées, on trouve des résultats qui concordent avec les précédents. Nous nous contenterons d'en citer un exemple :

	Nombres des réseaux.			
	4.	6.	8.	12.
Largeurs des stries isolées.	mm 1,97	mm 1,27	mm 0,95	mm 0,63
Nombre dont les rapports sont................	3,12	2,01	1,5	1
Il faudrait théoriquement :				
Largeurs des stries......	1,902	1,268	0,951	0,634
dont les rapports sont...	3	2	1,5	1
Remarquons, de plus, que les nombres (qui se rapportent aux stries isolées)...............	1,97	1,27	0,95	0,63
sont aux précédents (stries quadrillées)..........	2,78	1,8	1,34	0,89

dans le rapport de 1 à $\sqrt{2}$.

La loi précédemment énoncée est donc vérifiée d'une manière que l'on peut considérer comme générale.

Ainsi :

Les nombres des réseaux périphériques étant................	4	6	8	12
les hauteurs des sons croissent comme....................	1	$\frac{9}{4}$	4	9
dont les racines carrées sont.....	1	1,5	2	3
D'autre part, les largeurs des stries correspondantes sont très-sensiblement comme.............	3	2	1,5	1

Si donc l, l' représentent les largeurs des stries de même sorte, et n, n' les nombres de vibrations des sons correspondants, on peut formuler la loi comme il suit :

$$\frac{l}{l'} = \frac{\sqrt{n'}}{\sqrt{n}}.$$

Note sur la bissection d'un plateau circulaire vibrant. — Par raison de symétrie, un plateau circulaire vibrant fixé par son centre ne peut se diviser en 3 ou 5 secteurs, puisque dans ce mode d'excitation les sons résultent toujours de la segmentation diamétrale, le nombre des secteurs étant nécessairement pair; mais on peut se demander si le partage en *deux segments* est possible. L'expérience a répondu par l'affirmative. Voici comment je l'ai disposée. Je me suis servi d'abord du grand plateau en verre dont il a été question précédemment (de $0^m,654$ de diamètre et de $0^m,0031$ d'épaisseur). Il était, comme à l'ordinaire, fixé par son centre et recouvert d'une couche d'eau assez épaisse. L'un des points du pourtour étant serré entre deux doigts, tandis que l'archet attaquait un autre point situé à 90 degrés du premier, on voyait alors le plateau osciller

fortement et se partager en deux demi-cercles vibrants [1]. Le liquide suivait, sans tomber, les grandes oscillations du plateau, mouvement trop lent pour produire un son perceptible. En effet, d'après la loi précédemment énoncée, la note correspondante serait mi_{-3}, de 20367 vibrations simples. On voyait se produire, vers le point d'attaque et à l'extrémité diamétrale opposée, de longues cannelures rayonnantes, profondes, ayant environ $0^m,01$ de largeur, occupant un arc de près de 90 degrés et persistant plusieurs secondes après le coup d'archet.

Des expériences analogues ont été faites ensuite, avec sécurité, sur des plateaux en tôle, en fer-blanc, de $0^m,50$ de diamètre, et ont donné des résultats semblables.

Il y a donc, pour les plateaux de grand diamètre suffisamment mince, au-dessous du son fondamental, un son plus grave de deux octaves et qu'on pourrait appeler *sous-fondamental* (si toutefois ce son est perceptible), provenant de la segmentation du plateau en deux parties vibrant alternativement.

D'un autre côté, les largeurs des stries correspondant aux divisions de ce même plateau (de $0^m,654$) en 4 et en 8 secteurs, ont été trouvées égales respectivement à $5^{mm},02$ et à $2^{mm},5$. Si la relation entre ces largeurs et les nombres de vibrations s'applique au cas particulier qui nous occupe, on doit trouver $0^m,010$ environ pour la largeur des stries correspondant à la bissection du plateau; c'est, en effet, ce que l'expérience a justifié.

En résumé, les résultats nouveaux contenus dans ce Mémoire sont les suivants :

1° Substitution d'une mince couche d'eau ou de liquide

---

[1] Cette division rappelle la *fig.* 109 de Chladni; seulement, dans celle-ci, on voit, outre la ligne nodale diamétrale unique, une ligne nodale circulaire près du bord de la plaque. (*Note de la Rédaction.*)

bien fluide au sable généralement employé; production de réseaux liquides, dont les formes sont la représentation de celles des portions sous-jacentes du plateau vibrant.

2° Sur un plateau circulaire fixé par son centre, il se produit, sous l'action de l'archet agissant perpendiculairement à son bord, deux sortes de réseaux symétriques quadrillés, les uns disposés sur le pourtour de la plaque (réseaux périphériques), formant une série de 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16,... réseaux simultanés, les autres complétement détachés du bord (réseaux excentriques), ayant leurs centres de figure, pour chaque système, sur une circonférence concentrique à celle du plateau et d'autant plus près de celle-ci que les réseaux sont plus nombreux. Il peut aussi se produire des réseaux excentriques sur plusieurs rangs. Ils forment des séries analogues aux précédents. Il reste à déterminer la loi des rayons de ces circonférences concentriques.

3° Les réseaux périphériques correspondent au *système diamétral* de Chladni, les réseaux excentriques au *système composé* (du diamétral et du concentrique); ils sont limités par les nodales correspondantes.

4° Indication des moyens de produire à volonté les différents systèmes de réseaux; positions du point ou des points à fixer pour obtenir ces résultats.

5° Les réseaux simultanés des deux sortes (périphériques et excentriques) sont toujours dans le même secteur.

6° Les réseaux périphériques peuvent exister seuls; les plateaux épais ne peuvent même produire que ceux-là.

7° Les excentriques n'existent jamais seuls dans ce mode de fixation du plateau par le centre. Ils peuvent dominer de beaucoup les périphériques concomitants, mais ne les effacent jamais complétement.

8° Les réseaux excentriques ne commencent à apparaître qu'après la division du plateau en 10 secteurs périphériques ([1]).

9° Entre les nombres de réseaux et les nombres de vibrations des sons correspondants existent les relations suivantes :

Pour les réseaux périphériques .... $\frac{r}{r'} = \frac{\sqrt{n}}{\sqrt{n'}}$

» excentriques .... $\frac{r}{r'} = \frac{n}{n'}$

10° Entre les largeurs des stries composant les réseaux quadrillés (stries fixées au minium, ou au vermillon, ou autre poudre insoluble, et photographiées de grandeur naturelle), j'ai trouvé la relation

$$\frac{l}{l'} = \frac{\sqrt{n'}}{\sqrt{n}}.$$

11° Comme on sait que les secteurs dans lesquels le plateau se divise spontanément sous l'action de l'archet vibrent séparément et à l'unisson les uns des autres, si l'on découpe un plateau (ou un secteur d'un nombre quelconque de degrés) en 2, en 4, en 8 secteurs égaux, on constate que chacun d'eux, soutenu verticalement par son centre, rend, quand on le frappe avec un marteau de caoutchouc ouaté, la double octave de la note que donne le secteur qui le précède.

En général, si A et A' représentent les aires des secteurs d'un même plateau circulaire, n et n' les nombres de vi-

([1]) Cependant les *fig.* 106, 107 et 108, de Chladni montrent le *système composé* avec un cercle et 2, 4, 6 ou 8 diamètres. (*Note de la Rédaction.*)

brations des sons correspondants, on a

$$\frac{A}{A'} = \frac{\sqrt{n'}}{\sqrt{n}},$$

ce qui est la vérification expérimentale de la loi précédente.

12° Cette relation, comparée à celle qui précède, donne

$$\frac{l}{l'} = \frac{A}{A'},$$

c'est-à-dire que *les largeurs des stries sont proportionnelles aux aires des secteurs vibrants.*

13° Un plateau d'un grand diamètre, suffisamment mince, fixé par son centre, peut se partager *en deux secteurs vibrants* et produire un son qu'on peut appeler *sous-fondamental*; mais ce son est si grave, qu'il est ordinairement impossible d'en évaluer la hauteur. On vérifie toutefois, par la largeur des stries correspondantes, qu'il suit la loi précitée

$$\frac{l}{l'} = \frac{\sqrt{n'}}{\sqrt{n}}$$

et, par suite, celle-ci

$$\frac{r}{r'} = \frac{\sqrt{n}}{\sqrt{n'}}.$$

14° Quant à la cause même de la production des réseaux, il est rationnel d'admettre, pour les raisons qui ont été exposées avec détails, que ces réticulations représentent les formes vibratoires mêmes de la plaque en expérience. Les stries figurent les nœuds de vibration et leurs intervalles peuvent servir à évaluer les longueurs d'onde des sons correspondants.

LA LITHINE.

SON EXISTENCE NORMALE DANS TOUTES LES ROCHES DE LA FORMATION PRIMORDIALE; SA PRÉSENCE DANS LES EAUX DES MERS MODERNES ET DES MERS ANCIENNES; SA CONCENTRATION DANS LES EAUX MÈRES ET LES BOUES DES MARAIS SALANTS. CONSÉQUENCES RELATIVES AUX TERRAINS SALIFÈRES DE TOUS LES AGES ET A CERTAINES CLASSES D'EAUX MINÉRALES;

PAR M. L. DIEULAFAIT,
Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille.

INTRODUCTION.

La lithine, découverte en 1817 par Arfwedson dans le pétalite d'Uttö, fut pendant longtemps une substance rare. Plus tard on la rencontra dans quelques espèces minérales, mais c'est seulement depuis la découverte de l'analyse spectrale qu'on a reconnu que la lithine était très-répandue dans la nature. On l'a signalée en particulier dans certains feldspaths et dans certains granits, dans les cendres d'un grand nombre de végétaux, dans un certain nombre d'eaux minérales, dans quelques météorites; enfin M. Bunsen, auquel est due la plus grande partie des découvertes précédentes, a encore reconnu l'existence de la lithine dans l'eau de mer.

Les recherches qui font l'objet du Mémoire actuel montrent que la lithine est bien plus répandue que ne le supposent les résultats aujourd'hui acquis.

Poursuivant l'ordre de recherches dont j'ai exposé les premiers résultats dans mes précédentes publications, j'ai suivi dans cette étude sur la lithine l'ordre adopté dans mon Mémoire sur la baryte et la strontiane, ordre qui m'était du reste, pour ainsi dire, imposé par les lois mêmes de la Géologie. J'ai recherché la lithine dans chacun des

éléments du granit pris individuellement, dans les granits et les syénites pris en masse, et dans l'immense formation qui recouvre les granits, la formation des gneiss. Je l'ai ensuite recherchée dans les eaux mères et dans les vases des marais salants, où tout m'indiquait qu'elle devait se concentrer si elle existe dans les eaux de la mer. Les résultats positifs fournis par cette première Partie ont été ensuite appliqués à la grande catégorie des complexes dépôts que je considère comme formés exclusivement par la simple évaporation des eaux des anciennes mers, c'est-à-dire aux dépôts salifères de tous les âges. J'examine enfin les conséquences qui résultent des faits que je fais connaître pour plusieurs classes d'eaux minérales.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE PREMIER.

ROCHES DE LA FORMATION PRIMORDIALE (GRANIT, SYÉNITE, GNEISS).

J'ai examiné cent trente-neuf roches de la formation primordiale provenant des localités suivantes [1] :

	Échantillons.
Pyrénées	11
Alpes	14
Plateau central	12
Bretagne et Normandie	28
Vosges	32
Norvége	8
Canada	4
Égypte	8
Algérie	22
	139

[1] J'ai laissé systématiquement de côté toutes les roches appartenant au groupe de la *protogyne;* je reviendrai sur ce point réservé dans un prochain travail.

Avec $0^{gr},5$, toutes ces roches m'ont fourni de la lithine de la manière la plus nette, bien que dans des proportions très-différentes. Les échantillons qui se sont montrés les plus riches appartiennent aux localités suivantes : environs d'Alençon; Tain (Drôme); environs d'Avallon (Yonne); environs de Nantes; environs de Thiers; granit feuille morte des Vosges; syénite des Vosges; pont neuf de Lourdes (Pyrénées); près du cirque de Gavarnie; sommet du Canigou; bains de Rennes; Labassère; Cauterets; le Brevent; col de Balme (phyllades); Simplon (schistes granifères); environs de Christiania; schistes micacés de Norvége (?); granit de Finlande qui a fourni le piédestal de la statue de Pierre le Grand à Saint-Pétersbourg; Gruttendorf; syénite d'Égypte; schistes granatifères du rivage d'Alger.

CHAPITRE II.

EAUX MÈRES DES MARAIS SALANTS.

M. Grandeau, qui a eu à sa disposition 30 litres d'eaux mères des marais salants du midi de la France, a conclu de leur examen qu'elles ne contenaient, « en quantité appréciable, ni chaux, ni lithine, ni potasse » [1].

Il est absolument certain que les eaux sur lesquelles M. Grandeau a opéré n'étaient pas les eaux mères *naturelles* des marais salants : elles sont en effet tellement riches en lithine, que le fil de platine plongé simplement dans ces eaux et porté dans le brûleur détermine l'apparition d'un spectre de la lithine aussi intense que celui de la soude. Voici du reste une expérience que j'ai faite à plusieurs reprises. *Un centimètre cube* des dernières eaux mères a été mis dans *un litre* d'eau distillée parfaitement exempte de lithine; après agitation suffisante et un repos de quelques heures, j'ai pris *un centimètre cube* de ce mélange et l'ai

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 200.

évaporé ; le résidu m'a donné, d'une façon parfaitement nette, le spectre de la lithine : j'aurais pu certainement aller plus loin encore. Il est infiniment probable que les eaux envoyées à M. Grandeau n'étaient pas autre chose que les eaux mères *artificielles* provenant de la décomposition de la carnallite.

Partant des dernières eaux mères, j'ai recherché la lithine dans les eaux des marais salants en remontant dans les bassins où l'eau est de moins en moins concentrée. La lithine, comme on pouvait le prévoir d'après ce qui précède, va en diminuant à mesure qu'on s'élève. J'ai étudié tout spécialement les eaux dont le degré aréométrique (Baumé) est compris entre 15 et 25 degrés ; c'est en effet entre ces deux points que se dépose la presque totalité des gypses. La lithine est déjà assez abondante dans ces eaux, mais les cristaux de gypse pur qui s'y forment, comme on peut le prévoir à l'avance, n'en retiennent que des traces excessivement minimes ; il en est tout autrement des produits complexes qui se déposent à l'état de boues.

CHAPITRE III.

BOUES DES MARAIS SALANTS.

La lithine existant en grande quantité dans les eaux concentrées des marais salants, il était certain, *a priori*, que les boues naturelles constituant le fond des bassins ou qui accompagnent les derniers sels devaient aussi renfermer des proportions notables de lithine : c'est ce que l'observation a complétement justifié ; 1 centigramme de ces boues est une quantité plus que suffisante pour produire, d'une manière très-nette, le spectre de la lithine. Mais les boues riches en lithine ne sont pas seulement celles dont il vient d'être question : ce sont toutes celles qui se déposent quand les eaux marines s'évaporent, ce sont notamment celles qui accompagnent les gypses. D'un autre côté, le

fait précédent n'est pas particulier aux marais salants *artificiels,* mais s'applique à tous les dépôts boueux abandonnés par les eaux marines qui s'évaporent : c'est ce que j'ai pu constater, en particulier, pour les dépôts de la partie nord (aujourd'hui complétement à sec) de l'étang de Lavalduc. On va voir dans la seconde Partie de ce Mémoire l'importance du fait précédent.

CHAPITRE IV.

EAU DE MER.

M. Bunsen avait reconnu l'existence de la lithine dans 40 centimètres cubes d'eau de mer; mais les faits exposés dans les Chapitres précédents conduisaient à penser qu'elle doit pouvoir être reconnue dans une quantité d'eau de mer beaucoup plus faible. En effet, j'ai montré dans un précédent Mémoire ([1]) que 1 litre d'eau mère à 38 degrés correspondait au moins à 250 litres d'eau de mer normale; en supposant, d'un autre côté, qu'il ne soit pas resté de lithine en chemin, c'est-à-dire que toute celle qui était primitivement dissoute dans l'eau naturelle se trouve concentrée dans les eaux mères à 38 degrés, on arrive à cette conclusion que, en amenant 1 centimètre cube d'eau mère à occuper un volume de 250 centimètres cubes, on obtiendrait un liquide dans lequel la lithine serait au même état de dilution que dans l'eau de mer naturelle; mais on a vu précédemment (Chap. II) que la lithine pouvait facilement être reconnue dans la millième partie de 1 centimètre cube d'eau mère, ce qui correspond à *un quart de centimètre cube* d'eau de mer naturelle. Malgré ce que cette conclusion avait d'énorme, je l'ai soumise au contrôle de la vérification. 1 centimètre cube d'eau de la Méditerranée a été évaporé, le résidu traité par l'alcool rigoureusement pur, et la solu-

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XII, p. 333.

tion alcoolique évaporée à son tour : ce second résidu, examiné, a donné le spectre de la lithine de la manière la plus nette. Le spectre de la lithine serait encore très-reconnaissable avec une quantité plus faible de lithine; d'un autre côté, je n'avais pu réunir sur mon fil de platine *toute* la lithine contenue dans le centimètre cube d'eau évaporé. Il reste donc bien acquis que la quantité de lithine contenue dans les eaux de la Méditerranée est telle, qu'elle peut être reconnue dans le produit de l'évaporation d'une quantité moindre que 1 centimètre cube.

La lithine, comme je l'ai montré précédemment, faisant partie constituante de toutes les roches primordiales, il était infiniment probable qu'elle existait dans les eaux de toutes les mers. J'ai pu vérifier cette induction pour les eaux de la mer Rouge, de l'océan Indien, des mers de la Chine, de l'océan Atlantique, des mers antarctiques et des mers du nord.

Partout les résultats ont été tout à fait du même ordre que pour les eaux de la Méditerranée. Il était important d'établir, par des recherches précises, la généralité de ce fait, car Forchhammer, dans ses recherches si étendues et si remarquables sur la composition des eaux de mer, ne signale la présence de la lithine dans aucune des nombreuses eaux qu'il avait examinées, et l'excellent Traité de Géologie de Credner, qui vient d'être traduit en français, ne fait encore figurer qu'avec doute la lithine parmi les substances minérales dissoutes dans les eaux marines. Les faits exposés plus haut établissent nettement, au contraire, que la lithine existe normalement dans les eaux de toutes les mers de la période actuelle, et cela en quantité telle, qu'elle peut facilement être reconnue dans le résidu de l'évaporation de 1 centimètre cube de ces eaux.

Les faits exposés dans les pages qui précèdent entraînent un grand nombre de conséquences; j'examinerai seulement aujourd'hui les deux principales.

SECONDE PARTIE.

CHAPITRE PREMIER.

GYPSES DES TERRAINS SÉDIMENTAIRES.

L'étude des gypses cristallisés des marais salants et celle des boues qui les accompagnent ont montré que les cristaux de gypse pur ne renfermaient que des traces minimes de lithine, tandis que les boues en contenaient des quantités considérables. Les gypses des terrains sédimentaires ayant pour moi la même origine que ceux des marais salants, je devais rechercher si ces gypses des terrains sédimentaires et les marnes (anciennes boues dans ma manière de voir) qui les accompagnent offriraient, au point de vue de la lithine, les mêmes résultats que leurs similaires des marais salants. Les idées que je professe sur l'origine purement sédimentaire des gypses de tous les âges étant surtout repoussées par les géologues pour les gypses de la formation tertiaire, j'ai particulièrement examiné les gypses de cet âge, et parmi eux, d'une manière spéciale, les gypses de Paris.

I. — *Gypses de la période tertiaire.*

1. *Gypse de Paris.* — L'échantillon que j'ai examiné d'abord fait partie de ma collection; il appartient à la variété *fer de lance* et provient des anciennes carrières de Montmartre, où je l'avais pris moi-même. Les cristaux purs, qui s'enlèvent si facilement en lames, ne m'ont pas donné trace de lithine; un petit fragment de la marne calcaire jaune adhérente aux cristaux m'a donné, au contraire, un spectre de la lithine du plus grand éclat. Pour écarter toute cause d'erreur, j'ai fendu mon échantillon suivant le plan de plus facile clivage, j'ai enlevé la marne qui se trouvait engagée dans de petites cavités et qui, par

conséquent, complétement soustraite à tout agent extérieur, était enfermée dans le cristal depuis l'instant de sa formation. Cette marne intérieure m'a donné exactement les mêmes résultats que la première prise à l'extérieur du cristal. En partant d'un poids rigoureusement déterminé, j'ai constaté, par un grand nombre d'essais répétés, que *deux dixièmes de milligramme* de cette marne étaient une quantité plus que suffisante pour donner, d'une manière absolument nette, le spectre de la lithine. Un autre échantillon provenant des carrières de Pantin m'a fourni exactement les mêmes résultats.

2. *Gypse d'Aix en Provence.* — Le gypse d'Aix est disposé par bancs dans l'acception la plus complète du mot, et de plus les bancs de gypse, d'une régularité parfaite, sont séparés par des assises d'argile calcaire tout aussi régulière. L'examen des gypses et des marnes d'Aix m'a donné tout à fait les mêmes résultats que ceux de Paris. A certains niveaux on rencontre dans les plâtrières d'Aix de grands cristaux de gypse, de couleur jaune miel, identiques à ceux de Montmartre et de Pantin; ils sont alors engagés dans une marne calcaire jaunâtre, identique aussi à celle de Paris; comme cette dernière, la marne jaune d'Aix est très-riche en lithine.

3. *Gypses des Camoins* (près Marseille). — Ces gypses, comme ceux d'Aix, sont stratifiés d'une manière absolument parfaite et alternent avec des assises de marnes calcaires jaunes aussi identiques que possible avec celles de Paris; ces gypses et ces marnes m'ont fourni tout à fait les mêmes résultats que leurs similaires d'Aix et de Paris.

4. *Gypses de Dauphin* (près Manosque). — Ces gypses, toujours du même âge que les précédents d'une manière générale, offrent une constitution toute spéciale qui les rendait éminemment propres à vérifier les idées que je soutiens sur l'origine des gypses de tous les âges et sur celle de la lithine dans les terrains salifères. Les gypses

de Dauphin, en effet, disposés en bancs parfaitement réguliers variant de quelques centimètres à plusieurs décimètres, sont d'une couleur gris foncé; mais, quand on examine les choses en détail, on constate immédiatement que chaque banc, épais ou mince, est constitué par une série de feuillets alternativement blancs et noirâtres, dont l'épaisseur moyenne n'est que de quelques millimètres; de plus, les feuillets blancs sont formés par du gypse à peu près pur, tandis que les feuillets noirâtres sont constitués par du carbonate de chaux imprégné de marne noire. Le fait de cette alternance, *sous des épaisseurs aussi minimes,* exclut déjà à lui seul, pour expliquer l'origine du gypse, toute idée d'un acide réagissant sur un carbonate de chaux *préexistant;* mais le point important révélé par l'étude de ces gypses est le suivant : le gypse pur enlevé dans un feuillet blanc ne renferme pas de traces sensibles de lithine, tandis que les lits noirâtres en renferment de telles quantités, que 2 milligrammes donnent la raie carmin caractéristique de la lithine avec une intensité égale à celle de la raie jaune de la soude. On comprend facilement qu'en présence d'un résultat aussi extraordinaire, et surtout parce qu'il confirme si complétement les idées que je soutiens, j'ai multiplié mes expériences dans des proportions inaccoutumées et les ai variées à l'infini. J'ai examiné trente-deux blocs de gypse recueillis dans la série visible des deux plâtrières de Dauphin; j'ai isolé dans chacun de ces blocs tous les lits blancs qui pouvaient l'être : j'en ai obtenu deux cent vingt; j'ai isolé d'un autre côté, ce qui était bien plus facile, quatre cent trente-huit lits noirs. J'ai examiné chacun de ces petits échantillons; voici les résultats que j'ai obtenus : la plus grande partie des échantillons de la première catégorie ne m'a pas donné de lithine, le reste m'en a donné des traces; au contraire, les quatre cent trente-huit échantillons de marnes noires m'ont donné, sans une seule exception, et avec un éclat

complet, le spectre de la lithine. Quant aux traces de lithine fournies par un certain nombre d'échantillons de gypse blanc, elles peuvent provenir de ce que, malgré mes soins, il s'est glissé dans mes prises de gypse blanc quelques parcelles de la partie marneuse, et, plus probablement encore, parce que les minces filets de gypse *pur* ne sont *purs* que relativement.

5. *Gypses du département de Vaucluse.* — J'ai examiné la plus grande partie des gypses tertiaires que le département de Vaucluse recèle en si grande abondance; tous m'ont fourni les mêmes résultats que ceux de Paris et de la Provence méridionale.

6. *Gypses d'Italie et particulièrement de la région des lagoni.* — J'ai examiné un grand nombre de gypses provenant des diverses régions de l'Italie, mais tout spécialement ceux de la région des *lagoni* à acide borique. Partout les résultats ont été du même ordre que ceux que m'avaient donnés les gypses tertiaires de France. D'un autre côté, l'examen des eaux qui ont barboté dans les *suffioni* et dont on retire industriellement l'acide borique m'a montré que ces eaux contenaient des quantités notables de lithine. Ce fait, déjà signalé par le professeur Becchi, apporte un nouvel argument en faveur de l'idée que je soutiens sur la liaison de l'acide borique avec les gypses et les terrains salifères.

II. — *Gypses de la formation secondaire.*

J'ai examiné quarante-huit échantillons de gypses et de marnes empruntés à la région des Alpes, onze de la région du Languedoc, sept de la région des Pyrénées, trois de la Lorraine et quatre du Wurtemberg, appartenant tous à la formation triasique.

Les résultats généraux obtenus ont été complétement du même ordre que ceux qui m'avaient été donnés par les

gypses et les marnes gypseuses de la période tertiaire. Les gypses purs ne m'ont fourni que des traces de lithine; souvent même je n'ai pu réussir à en découvrir la moindre trace, tandis que les marnes qui sont intercalées dans ces gypses se sont toujours montrées très-riches en lithine.

Ainsi, au point de vue de la présence et de la distribution de la lithine dans les terrains à gypse, l'analogie est aussi complète que possible, d'un côté entre les gypses du trias et ceux de la formation tertiaire, et de l'autre entre ceux-ci et les gypses des marais salants de la période moderne; d'où cette conclusion que les gypses des terrains sédimentaires se sont formés dans des conditions et sous l'influence de causes identiques à celles qui président à la formation des gypses dans les marais salants de la période moderne.

Je dois maintenant dire quelques mots d'un autre ordre de recherches, dont les résultats viennent confirmer d'une façon complète les conclusions précédentes. Il existe dans le grand horizon des terrains gypseux de Paris, et à divers niveaux, des marnes strontianifères qui, depuis bien longtemps, ont attiré l'attention des observateurs; on a admis que la strontiane avait été amenée par des sources venant de l'intérieur du globe. J'ai montré dans un autre Mémoire que la strontiane existe en quantité notable dans les eaux des mers actuelles et qu'elle se dépose surtout dans le groupe des gypses ([1]). Dans le Mémoire que je viens de rappeler, j'avais surtout examiné la strontiane dans les gypses; mais, au cours des recherches qui font l'objet du Mémoire actuel, j'ai recherché la strontiane dans les marnes des gypses. J'ai examiné à ce point de vue deux cent trente-cinq échantillons de ces marnes, appartenant à la formation triasique et à la formation tertiaire, empruntées à l'Europe occidentale et à l'Afrique septentrionale. Or,

---

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 1303.

il résulte de ces recherches que toutes les marnes gypseuses des terrains sédimentaires renferment de la strontiane d'une manière constante, *à l'état de dissémination complète,* et souvent en proportion plus considérable que dans les gypses. A ce point de vue il n'y a aucune différence entre les gypses et les marnes de la formation triasique et de la formation tertiaire, ni entre ces derniers et leurs similaires des marais salants de la période moderne. Ces faits d'observation relatifs à la strontiane conduisent donc exactement aux mêmes conclusions que les faits relatifs à la lithine, en ce qui touche l'origine des gypses ; mais de plus ils font disparaître, pour les gypses de Paris et des autres gisements analogues, toute idée de sources ayant amené la strontiane de l'intérieur du globe. Il faut, en effet, rejeter cette hypothèse absolument gratuite et qui n'explique rien, pour voir là un cas très-particulier d'un phénomène absolument général : l'imprégnation par la strontiane de tous les dépôts gypseux et de leurs dépendances, imprégnation due elle-même à cette circonstance que les eaux marines qui ont abandonné les gypses et laissé déposer les marnes contenaient, comme je l'ai montré, à toutes les époques et dans des proportions qui n'ont pas sensiblement varié, de la strontiane en dissolution.

CHAPITRE II.

EAUX MINÉRALES.

La lithine a été signalée pour la première fois dans les eaux minérales en 1823 par Berzélius (eau de Karlsbad).

« La lithine possède-t-elle dans le règne minéral, et partant dans les eaux minérales, une diffusion aussi grande que la soude, la potasse, la chaux et les autres bases terreuses? Telle est la question que jusqu'à ce jour les chimistes n'ont pu résoudre. M. O. Henry paraît cependant poser en principe que toutes les eaux minérales issues des

terrains granitiques renferment au moins des traces de lithine, élément qui, d'après M. Marchand, aurait pour origine les micas. Ces vues sont purement hypothétiques; d'autre part, la lithine n'a été trouvée jusqu'à présent dans les feldspaths ou les micas que dans des cas exceptionnels. » (*Dictionnaire des eaux minérales,* t. II, p. 280.)

La question qui n'avait pu être résolue l'est aujourd'hui par l'ensemble des faits exposés dans la première Partie de ce Mémoire, et elle l'est, sans restriction, par l'affirmative. *La diffusion de la lithine est aussi grande que celle de la potasse et de la soude,* puisque la lithine accompagne toujours ces deux bases dans tout le grand ensemble des roches qui constituent la formation primordiale, qu'elle les accompagne dans toutes les eaux des mers modernes, et qu'il en a été de même pour les mers de tous les âges. Cela étant, il devenait infiniment probable que l'hypothèse d'O. Henry devait passer à l'état de vérité; c'est ce que j'ai d'abord examiné.

I. — *Eaux minérales de la formation primordiale.*

Il existe en France un groupe considérable d'eaux minérales appartenant, d'une manière tout à fait caractéristique, à cette formation : ce sont celles des Pyrénées. J'ai examiné les eaux suivantes : Luchon, Cauterets, Baréges, Saint-Sauveur, Labassère, Visos, Bonnes, Ax, Amélie. Toutes ces eaux renferment de la lithine en quantité notable; je considère même comme chose absolument nécessaire, au point de vue thérapeutique, que le dosage de la lithine soit fait dans ces eaux. Quand on considère en effet que, pour la plupart d'entre elles, la quantité de substances salines minéralisatrices est excessivement minime (Luchon, $0^{gr},21$ à $0^{gr},28$ par litre; Cauterets, $0^{gr},18$; Baréges, $0^{gr},11$), que d'un autre côté on réfléchit à l'action encore mal connue, mais incontestablement énergique, des sels de lithine sur l'économie, l'étude rigoureuse de cette substance

dans les eaux des Pyrénées et dans les eaux analogues s'impose absolument aux médecins et aux savants; enfin peut-être trouvera-t-on même que, dans le point capital qui domine toute la question des eaux des Pyrénées, celui de l'état sous lequel le soufre est combiné, le lithium doit intervenir.

II. — *Eaux minérales salines.*

J'ai déjà formulé les résultats auxquels j'ai été conduit par mes recherches géologiques en ce qui touche l'origine et le mode de formation des eaux minérales salines. *Toutes sortent des terrains salifères et se minéralisent aux dépens des sels et des substances organiques abandonnés par les anciennes mers.*

L'ensemble des faits exposés dans le Mémoire actuel me fournissait un moyen de soumettre ma conception à une nouvelle vérification ; il s'agissait de savoir si toutes les eaux salines renfermaient de la lithine et en renfermaient en quantité exceptionnelle. J'ai examiné à ce point de vue les eaux suivantes : Allevard, Balaruc, Bourbonne, Capvern, Contrexéville, Digne, Gréoulx, Miers, Montbrun, Montmirail, Pougues, Saint-Gervais, Salies, Salins, Uriage, Vittel, Hammem Meskoutin (Algérie), La Reine (près Oran), Baden (Suisse), Birmenstorff (Suisse), Loèche (Suisse), Wildegg (Suisse), Pullna, Hombourg, Kissingen, Kreusnach, Naucheim, Soultzmatt. Toutes ces eaux, sans exception, renferment de la lithine en quantité exceptionnelle; souvent même cette quantité est telle, que la lithine peut être très-facilement reconnue dans le produit de l'évaporation d'*une seule goutte* d'eau, c'est-à-dire avec une quantité moindre que $\frac{1}{25}$ de centimètre cube. C'est ce qui a lieu en particulier pour les eaux d'Allevard, de Balaruc, de Bourbonne (fait déjà signalé par M. Grandeau), de Contrexéville, de Digne, de Gréoulx, de Miers, de Montbrun, de Pougues, de Salins, d'Uriage, de Birmenstorff,

de Loèche, de Wildegg, de Pullna, de Hombourg, de Kissingen, de Kreusnach, de Naucheim, de Soultzmatt.

Les eaux salines dont il vient d'être question sont les seules que j'aie pu examiner jusqu'ici, et comme, *sans une seule exception,* elles contiennent de la lithine en quantité exceptionnelle, il est infiniment probable que le fait est général, ce dont je vais, du reste, continuer à m'assurer. Dans tous les cas, le nombre des eaux salines examinées est dès aujourd'hui très-suffisant pour m'autoriser à trouver dans les résultats acquis un nouvel et puissant argument en faveur de la grande probabilité de ma conception sur l'origine et le mode de formation des eaux minérales salines et sur l'origine purement sédimentaire et marine que j'attribue aux terrains salifères de tous les âges.

RAPPORT SUR LA QUESTION 19 DU PROGRAMME POUR LE CONGRÈS MÉTÉOROLOGIQUE DE ROME :

« Y A-T-IL EU DEPUIS LE PREMIER CONGRÈS DES EXPÉRIENCES DÉCISIVES DONNANT UNE MÉTHODE SIMPLE ET EXACTE POUR MESURER LA RADIATION? QUELLE RELATION Y A-T-IL ENTRE LA RADIATION ET LA QUANTITÉ DE VAPEUR CONTENUE DANS L'ATMOSPHÈRE? »

PAR M. J. VIOLLE (1).

Je diviserai ce Rapport en deux Parties : dans la première Partie, j'étudierai les moyens de mesurer l'intensité

(1) Bien que ce Rapport renfermât nécessairement la reproduction littérale de certains points du Mémoire précédemment publié par l'auteur, *Sur la température moyenne de la surface du Soleil* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 289; 1877), on a cru devoir le reproduire ici tel qu'il a été édité par les soins du Congrès, sauf les corrections évidentes que l'impossibilité de revoir les épreuves avait empêché de faire sur les exemplaires imprimés à Utrecht.

de la radiation solaire; dans la seconde, j'indiquerai quelle est, d'après les estimations les plus probables, la valeur de l'absorption atmosphérique, et je chercherai la relation entre cette absorption et la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère.

Dans chacune des deux Parties, tout en insistant particulièrement sur les travaux récents, je ferai précéder l'exposé de ces travaux d'une courte étude des recherches antérieures, étude nécessaire pour fixer l'exacte valeur des résultats actuels.

PREMIÈRE PARTIE.

MESURE DE L'INTENSITÉ DE LA RADIATION SOLAIRE.

La radiation solaire se compose, ainsi que Newton l'a montré le premier, d'une infinité de radiations de réfrangibilités, c'est-à-dire de longueurs d'onde différentes. Chacune de ces radiations, définie par la longueur d'onde qui lui est propre, a ses propriétés individuelles comme chaleur, comme lumière et comme agent chimique, et il n'y a aucune relation jusqu'ici connue entre les diverses manières d'agir d'un même rayonnement se manifestant successivement sous ces trois aspects différents. Une évaluation exacte de la radiation solaire nécessiterait donc la *triple mesure, pour chaque radiation simple,* de l'intensité calorifique, de la puissance lumineuse et de l'énergie chimique de cette radiation.

On peut toutefois simplifier les mesures par cette première remarque que, pour chaque radiation individuelle, les trois intensités calorifique, lumineuse et chimique restent entre elles dans des rapports constants, caractéristiques de la radiation considérée, de sorte que, si la radiation prend une intensité double, par exemple, la chaleur, la lumière et la puissance chimique de cette radiation auront toutes trois également doublé. Si donc les physiciens

avaient exactement établi pour chaque longueur d'onde la valeur thermique, la valeur lumineuse et la valeur chimique de la radiation définie par cette longueur d'onde, une seule mesure d'intensité (mesure d'intensité calorifique, ou mesure d'intensité lumineuse, ou encore mesure d'activité chimique, une seule de ces trois mesures) suffirait pour définir complétement la valeur actuelle de la radiation à l'instant considéré. En tous cas, on voit que *l'on peut se borner à un seul mode de mesure pour chaque radiation.*

Ainsi réduit, le problème est cependant encore singulièrement compliqué. Mais, comme le rayonnement entier du Soleil n'est guère soumis, avant de nous arriver à la surface de la Terre, qu'à une seule cause ([1]) susceptible de le modifier inégalement suivant les lieux et les heures considérés (je veux dire l'absorption par notre atmosphère et particulièrement par la vapeur d'eau de notre atmosphère), il suffira d'une seule mesure de l'intensité totale de ce rayonnement pour fixer exactement la valeur actuelle de la radiation, étant admis que la seule cause supposée agissante est parfaitement connue dans tous ses effets. *Une seule mesure suffira* donc, visant d'ailleurs soit l'intensité calorifique, soit l'intensité lumineuse, soit l'intensité chimique. Ce ne serait cependant point un luxe, assurément, que de faire au moins ces trois mesures d'intensité totale, car l'action de notre atmosphère est en réalité complexe et encore mal connue. Des recherches ont été effectivement poursuivies dans les trois directions ; je vais les exposer.

([1]) Je laisse ici complétement de côté les variations provenant des changements de distance du Soleil à la Terre (variations dont il est facile de tenir compte par un calcul exact) et celles qui résulteraient de modifications survenant à la surface même du Soleil ; ces dernières ne pourraient être certainement établies que par un ensemble de mesures simultanées en divers points du globe.

CHAPITRE PREMIER.

MESURE DE LA LUMIÈRE DU SOLEIL.

Les premiers travaux précis sur l'intensité de la radiation solaire aux diverses heures d'un même beau jour se rapportèrent aux rayons lumineux ; nous reviendrons, dans la seconde Partie, sur ces importantes recherches de Bouguer, résumées dans l'Ouvrage qui parut après sa mort sous le titre de *Traité d'Optique sur la gradation de la lumière* (1760). Lambert, dans sa *Photométrie*, également publiée en 1760, étudie la même question et y ajoute des mesures de la radiation solaire; mais, bien qu'uniquement occupé de photométrie, il prend pour ses expériences l'instrument qui devait longtemps servir seul à toute étude de la radiation solaire, le thermomètre, et il évalue l'intensité du rayonnement par l'excès de la température de ce thermomètre exposé au soleil sur la température d'un deuxième thermomètre placé à l'ombre.

Quant aux mesures photométriques de la lumière du Soleil, elles ont été jusqu'ici à peu près complétement négligées.

En 1844, MM. Fizeau et Foucault [1] mesurèrent : 1° l'intensité chimique du Soleil comparativement à celles de la lampe électrique et de la lumière Drummond; 2° l'intensité lumineuse de la lampe électrique comparativement à celle de la lumière Drummond. Cette dernière comparaison ayant donné entre les intensités optiques de la lampe électrique et de la lumière Drummond sensiblement le même rapport qu'on avait déjà obtenu entre les intensités chimiques des deux mêmes sources, on peut admettre que dans les trois sources étudiées les intensités optiques et les intensités chimiques sont proportionnelles. Les mesures d'intensité chi-

---

[1] *Ann. de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XI, p. 370; 1844.

mique effectuées par MM. Fizeau et Foucault déterminent donc aussi les intensités optiques des trois sources : l'intensité du Soleil est 3 fois environ celle de la lumière électrique (obtenue avec 46 couples ordinaires) et 146 fois celle de la chaux sous le dard du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.

Dernièrement, M. Crova ([1]) a repris l'étude photométrique des sources les plus importantes, à l'aide du spectrophotomètre de Glahn. Il trouve, pour une même intensité de la lumière rouge ($\lambda = 676$), les intensités relatives suivantes de la lumière verte ($\lambda = 523$) :

Lampe modérateur..	1,00
Bougie stéarique..............	1,16
Lumière Drummond.................	1,81
Lumière électrique (60 éléments Bunsen)	3,06
Lumière solaire.....................	4,05

J'ai moi-même ([2]) établi que l'intensité lumineuse d'une radiation donnée ne croît pas indéfiniment avec la température; il faut donc être singulièrement réservé dans les déductions que l'on peut tirer des intensités relatives des diverses sources. Les nombres qui précèdent n'en ont pas moins en eux-mêmes une grande importance.

Récemment, M. Langley ([3]) a réussi à comparer les intensités lumineuses en différents points du Soleil, au moyen du photomètre de Bunsen; il s'est aussi servi pour la même étude du photomètre de Rumford et a reconnu ainsi que la lumière des bords a une couleur rouge, tandis que celle du centre est bleue. L'intensité de la lumière émise par le noyau soi-disant obscur d'une tache est

---

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 322 et 979; 1878.

([2]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVIII, p. 171; 1879.

([3]) *Rapport sur les recherches faites à l'Observatoire d'Allegheny en* 1875; Introduction.

énorme : elle est au moins 5000 fois plus grande que celle de la Lune.

Ce qui fait presque complétement défaut, ce sont des mesures comparatives de la lumière du Soleil en divers lieux et à diverses heures et époques de l'année. Ces études ne présentent cependant aucune difficulté exceptionnelle et elles offriraient un grand intérêt, les radiations les plus lumineuses étant précisément celles qui intéressent le plus la vie végétale ([1]).

A Montsouris, le seul observatoire que nous connaissions où l'on ait cherché à établir des mesures photométriques, M. Marié-Davy ([2]) a installé :

1° Un photomètre d'Arago. Cet instrument a été confié à M. Trépied, qui s'en est servi d'abord pour déterminer la transparence de l'atmosphère (*voir* IIe Partie) pendant quelques nuits d'un ciel très-pur. Le même instrument doit aussi être employé à mesurer l'éclat relatif du Soleil : à cet effet, on a établi dans le parc un disque horizontal blanc, sur lequel se projette l'ombre d'un disque de cuivre; avec le photomètre, on peut comparer l'ombre à la lumière sur le disque, et par suite la lumière venant directement du Soleil à celle qui est envoyée par l'ensemble du ciel. Ces mesures n'ont pas encore été faites d'une manière suivie.

2° Un cyanomètre d'Arago, pour déterminer le degré de pureté du ciel d'après ce principe que la teinte du ciel se rapproche d'autant plus du bleu noir que le ciel est plus pur, tandis que cette même teinte tire au contraire de plus en plus sur le blanc à mesure que le ciel se voile davantage. Cette couleur bleue du firmament, dont les belles expériences de M. Tyndall sur les *nuages naissants* ont montré

([1]) *Voir* Radau, *la Lumière et les Climats*. Paris, Gauthier-Villars; 1877.

([2]) *Annuaire de l'Observatoire de Montsouris* pour l'an 1876, p. 330.

la véritable cause, avait déjà été étudiée par de Saussure ([1]). Son cyanomètre est une simple échelle de 53 nuances de bleu, allant du blanc au noir, et que l'on compare à vue d'œil avec le ciel. L'appareil d'Arago est beaucoup plus précis ; en outre, il est exactement comparable à lui-même, et les divers modèles que l'on en peut construire sont comparables entre eux si la lame de quartz, qui donne dans la lumière polarisée la teinte à égaler à celle du ciel, est de même épaisseur dans ces différents instruments.

CHAPITRE II.

MESURE DE LA PUISSANCE CHIMIQUE DU SOLEIL.

Dès 1841, sir John Herschel ([2]) proposa de faire usage du papier sensible pour la construction d'un *actinographe* qui donnerait chaque jour le degré d'éclairement du ciel. Depuis, divers physiciens ont cherché à créer un instrument propre à mesurer l'activité chimique des rayons solaires et celle de la lumière diffuse, en utilisant quelqu'une des réactions qui ont lieu sous l'influence de la lumière ([3]).

En 1843, M. Draper ([4]), de New-York, essaya de mesurer l'intensité des radiations chimiques du Soleil par la quantité d'acide chlorhydrique qu'elles produisent dans le *tithonomètre*, contenant un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène. Mais l'application de ce procédé présente de grandes difficultés, qui n'ont été vaincues que dix années plus tard par MM. Bunsen et Roscoë ([5]). Après avoir établi la proportionnalité entre la quantité d'acide

---

([1]) *Journal de Physique de de la Métherie*, t. XXXVIII; 1791.

([2]) *Philosophical Transactions for the year* 1842.

([3]) *Voir* Radau, *les Radiations chimiques du Soleil.* Paris, Gauthier-Villars; 1877.

([4]) *Silliman's Journal;* 1843.

([5]) *Poggendorff's Annalen,* t. XCVI, 1855, et t. C, 1857.

tités totales de lumière reçues par une même surface horizontale pour diverses hauteurs du Soleil, d'après les mesures de M. Marchand, sont assez bien d'accord avec celles qui résultent des mesures de MM. Bunsen et Roscoë. Toutefois la comparaison doit s'arrêter là, et aucune des réactions employées jusqu'à ce jour ne peut nous donner une mesure absolue de l'énergie chimique de la lumière solaire.

D'après M. Berthelot (1), on ne peut espérer arriver à cette mesure que par l'emploi de phénomènes tout différents de ceux que l'on a jusqu'ici employés, lesquels sont tous *exothermiques*, c'est-à-dire dégageant de la chaleur. « Dans ce groupe de réactions, la lumière détermine le phénomène chimique, mais ce n'est pas elle qui effectue le travail principal, c'est-à-dire qui fournit la chaleur mise en jeu; la lumière, en un mot, joue un rôle analogue à celui d'une allumette qui servirait à incendier un bûcher. » Dans les réactions *endothermiques* au contraire (décomposition de l'acide carbonique dans la nutrition aérienne des végétaux), c'est la lumière qui effectue elle-même le travail chimique : c'est donc à ces réactions qu'il faudrait s'adresser pour mesurer l'énergie chimique de la lumière.

Au lieu de recueillir les produits d'une réaction, M. E. Becquerel (2) mesure le courant électrique développé sous l'influence des réactions que provoque la lumière : tel est le principe de l'*actinomètre électrochimique*. Tout récemment, M. Egoroff (3) a repris cet appareil, et, en combinant deux actinomètres de Becquerel, il a construit un instrument différentiel d'une grande sensibilité. Il ne l'a encore guère appliqué qu'à l'étude de l'absorption des rayons ultra-violets pour différents corps; mais il est clair que cet *électro-actinomètre différentiel* peut servir à la me-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 83.
(2) E. Becquerel, *la Lumière, ses causes et ses effets.*
(3) *Journal de Physique*, t. V, p. 283; 1876.

sure des radiations chimiques d'une source quelconque, et par conséquent du Soleil. L'auteur cite déjà, à ce sujet, quelques observations; dans la région violette et ultra-violette du spectre solaire, il a trouvé, le 12 juin 1876, à $4^h\,25^m$ du soir, les déviations suivantes en divisions de la règle de galvanomètre :

	Divisions.
Entre *g* et H	270
Pour la raie R	28
Entre T et V	4

CHAPITRE III.

MESURE DE LA CHALEUR DU SOLEIL.

C'est particulièrement sous la forme de chaleur qu'a été étudiée la radiation solaire. Cette étude, d'ailleurs, peut se faire de deux manières différentes, suivant que l'on opère par la *méthode statique* ou la *méthode dynamique*, c'est-à-dire suivant que l'on attend que le thermomètre exposé au soleil ait pris l'excès statique de température dû à la radiation, ou bien que l'on suit pendant un temps donné l'échauffement du même thermomètre insolé. Mais, dans un cas comme dans l'autre, il est essentiel de remarquer que ni l'excès statique dans le premier cas ni la vitesse d'échauffement dans le deuxième (1) ne suffisent à mesurer la radiation, cet excès ou cette vitesse dépendant essentiellement des conditions de l'expérience.

I. — *Méthode statique.*

Le principe de la méthode statique est le suivant : lorsqu'un thermomètre est placé au soleil, il prend, relativement à la température qu'il indiquerait à l'ombre, un

(1) La *vitesse initiale* d'échauffement suffit cependant à elle seule pour une mesure relative, comme Herschel l'a indiqué. (Voir plus loin, p. 420.

excès stationnaire tel, que *la perte égale le gain,* c'est-à-dire que, à chaque instant, le thermomètre perd, par contact avec l'air et par rayonnement, précisément autant de chaleur qu'il en gagne du Soleil.

D'après cela, on voit que la température accusée par un thermomètre au soleil n'a aucun sens par elle-même et ne mesure rien : deux thermomètres différents donneront pour une même radiation deux excès différents, et les indications d'un même thermomètre ne seront généralement pas comparables entre elles. Il faudra donc de toute nécessité mesurer, outre l'excès de température du thermomètre insolé, la perte par contact et par rayonnement, à moins que l'on n'ait réussi à rendre cette perte toujours la même pour un même excès, dans lequel cas l'excès stationnaire serait proportionnel à la quantité de chaleur reçue, et l'on aurait immédiatement une *mesure relative* de l'intensité du rayonnement. C'est généralement dans ces conditions d'un rayonnement régulier qu'ont cherché à se placer les divers physiciens qui ont tenté d'appliquer la méthode statique à la mesure de la radiation.

J'ai déjà rappelé les quelques mesures qu'effectua Lambert, en 1756, avec un thermomètre au soleil et un autre à l'ombre (1). Des observations semblables furent faites par Flaugergues (2), en 1815 et 1816, à Viviers; par Daniell (3), de 1820 à 1822, dans les environs de Londres; et à la même époque par le capitaine Sabine à Bahia et à Port-Royal (Jamaïque), tandis que Parry observait à l'île Melville. Mais ces diverses mesures ne sont pas comparables entre elles et n'ont qu'une valeur très-restreinte.

---

(1) Près d'un siècle avant Lambert, Newton avait déjà observé le thermomètre successivement à l'ombre et au soleil, dans l'espoir d'arriver ainsi à la connaissance de la température même du Soleil.

(2) *Journal de Physique de de la Métherie,* t. LXXXVII; 1818.

(3) *Quarterly Journal of Science,* t. XVIII; 1825.

De Saussure (¹) chercha à protéger le thermomètre insolé contre l'action refroidissante de l'air, en l'enfermant dans une boîte de liége, enduite de noir de fumée et fermée en avant par trois glaces superposées. L'*héliothermomètre*, d'abord porté à une température déterminée, 60 degrés par exemple, était orienté de manière à recevoir les rayons du Soleil normalement aux lames de verre, et, une heure après, on notait l'échauffement du thermomètre. Les lames de verre, qui modifient très-inégalement les rayons transmis, suffiraient à elles seules pour enlever toute exactitude à l'appareil. De Saussure put cependant constater ainsi que la radiation solaire est plus intense sur les sommets élevés que dans la plaine. Le 16 juillet 1774, à 3 heures de l'après-midi, l'héliothermomètre, primitivement chauffé à 62°,5, marquait sur le Cramont (2735 mètres), après une heure d'exposition au soleil, 87°,5, la température de l'air étant 6 degrés. Le lendemain, à Courmayeur (1495 mètres), à la même heure, le même appareil, porté d'abord à 62°,5 comme la veille, marquait 86 degrés après une heure d'insolation, le thermomètre en plein air accusant 24 degrés. Quelques jours plus tard, le 23 juillet 1774, de Saussure répétait son expérience sur la Chenalette, sommité voisine du Saint-Bernard et dont l'élévation est précisément la même que celle du Cramont : le résultat fut identique.

C'est un instrument semblable à celui de de Saussure qu'a employé M. Waterston (²) dans les très-remarquables mesures qu'il fit aux Indes à des températures croissantes de l'enceinte. Nous retrouvons encore l'héliothermomètre entre les mains de M. Frankland (³) à Davos, où, avec les thermomètres *in vacuo*, il lui a servi pour comparer les

(¹) De Saussure, *Voyages dans les Alpes*, Neuchâtel, t. IV, p. 88 et 227; 1803.
(²) *Philosophical Magazine*, 4ᵉ série, t. XIX, p. 338; 1860.
(³) *Philosophical Magazine*; 1874.

intensités de la radiation aux diverses heures de la journée.

Leslie [1] a essayé d'appliquer son thermomètre différentiel à la mesure statique de la radiation solaire : il fit une série d'observations à Edimbourg avec cet instrument, dont une boule était noircie et l'autre brillante. Mais l'influence considérable des courants d'air si on laisse l'appareil librement exposé au soleil, l'action perturbatrice d'une enveloppe de verre si on le protége par une cloche, l'inégale absorption des rayons solaires par la boule brillante, le refroidissement inégal des deux boules par le rayonnement et par le contact de l'air, toutes ces causes font du thermomètre différentiel de Leslie un appareil absolument impropre aux mesures dont il s'agit. Kæmtz [2] l'a cependant employé à la mesure de l'intensité relative des rayons solaires directs et de la lumière diffuse au sommet du Faulhorn (septembre 1832), mais il n'a pu éviter les erreurs inhérentes à l'appareil. M. l'abbé Allégret a repris dernièrement le thermomètre de Leslie et en a fait un *compteur solaire* assez ingénieux : « Le siphon pivote autour d'un axe horizontal, quand l'insolation déplace le liquide qui remplit le tube recourbé et une partie des deux boules ; le système constitue donc une espèce de balance folle dont l'inclinaison marque la force du Soleil. La boule qu'on expose au soleil est peinte en noir, l'autre est couverte d'un enduit jaunâtre et protégée par un écran ; la chaleur solaire chasse le liquide de la boule noire et fait trébucher la balance du côté opposé » [3].

M. de Gasparin [4] a employé comme actinomètre une sphère en cuivre mince de 18 centimètres de diamètre, noircie à l'intérieur et logeant à son centre la boule d'un

---

(1) *Edinburgh Transactions*, t. VII ; 1814.

(2) *Schweiger's Journal*, t. LXIX ; 1833.

(3) Radau, *Actinométrie*. Paris, Gauthier-Villars ; 1877.

(4) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVI, p. 974 ; 1853.

thermomètre dont la tige passe au dehors. L'appareil est porté par un piquet que l'on plante au soleil; il se trouve toujours orienté, et l'on n'a plus ces glaces de verre qui constituent le plus grave défaut de l'héliothermomètre et de tous les instruments analogues. On ne peut cependant encore soumettre à aucun calcul rigoureux les résultats de l'observation, rien dans ces mesures ne fixant le refroidissement par l'air, et l'on ne peut attacher aucun sens précis à cette *faculté d'accumulation* pour laquelle M. de Gasparin trouvait au mois d'août 1852 :

A Versailles........................	5,74
A Orange...........................	7,13
Au Grand Saint-Bernard (2500 mètres)....	13,27

On ne peut malheureusement pas attribuer un sens plus net aux indications des instruments couramment employés aujourd'hui en Angleterre et en France pour mesurer statiquement la radiation.

L'actinomètre anglais passe pour être de l'invention de sir John Herschel. Il consiste en un thermomètre à boule noire, logé dans un récipient en verre où l'on a fait le vide. L'enveloppe en verre sert à empêcher l'effet des courants d'air, de l'humidité, de toutes les causes accidentelles qui agissent fortement sur un thermomètre nu; en outre, elle a le très-grand avantage de régulariser le rayonnement, lequel, s'opérant ainsi dans le vide et pour de faibles excès, suit certainement la loi de Newton *avec un coefficient constant*. Il semble donc que, si l'on connaissait la température de l'enceinte, c'est-à-dire de l'enveloppe du thermomètre, l'excès de la température du thermomètre sur celle de l'enceinte mesurerait à chaque instant l'intensité de la radiation. Mais d'abord la température de cette enceinte est difficile à connaître, et elle n'est certainement pas donnée par un thermomètre nu placé à côté, à l'ombre. D'autre part, l'emploi d'une enveloppe de verre entraîne,

à côté des avantages que nous avons signalés, l'inconvénient déjà plus d'une fois mentionné, d'altérer dans une proportion inconnue et variable la radiation à mesurer, de sorte qu'il n'y a plus de mesure exacte possible.

Parmi les instruments trouvés après la mort d'Arago dans ses collections à l'Observatoire de Paris, figuraient les restes d'un appareil signé *Bunten*, 1844 : c'étaient deux thermomètres parfaitement égaux, l'un à boule noircie, l'autre à boule incolore, enfermés chacun dans une enveloppe de verre qui se renflait en boule vis-à-vis de la boule du thermomètre. Lors de l'organisation de l'Observatoire de Montsouris, M. Charles Sainte-Claire Deville fit restaurer l'appareil d'Arago avec des ballons plus grands (10 centimètres de diamètre), pour donner plus de régularité au rayonnement, et entreprit des observations journalières. Ces observations furent continuées par M. Marié-Davy, son successeur à Montsouris, avec des ballons plus petits toutefois. L'appareil actuel se compose de deux thermomètres égaux, l'un à boule noire, l'autre à boule incolore, enveloppés chacun d'un tube de verre vide d'air et renflé à la hauteur du réservoir en une boule de 4 centimètres de diamètre. Les deux thermomètres avec leurs enveloppes se fixent, les réservoirs regardant le ciel, parallèlement à deux tiges métalliques disposées en forme de V sur un support dressé au-dessus d'un sol gazonné, loin de tout abri. La différence des deux thermomètres est prise comme mesurant la radiation à l'instant de la lecture. En procédant ainsi, on suppose que le thermomètre incolore donne la température de l'enceinte du thermomètre noir (ce qui est fort douteux) ; on suppose, en outre, que l'enveloppe de verre laisse arriver au thermomètre noir une fraction constante de la radiation (ce qui est tout à fait inexact).

Il serait cependant bien précieux d'avoir un instrument propre à mesurer la radiation suivant la méthode statique,

c'est-à-dire par de simples lectures, sans expérimentation aucune, l'appareil donnant constamment la quantité cherchée.

Voici, je crois, une solution. Dans un lieu bien découvert, au-dessus d'un sol gazonné, installons deux boules *identiques* en cuivre rouge mince, de 1 décimètre de diamètre extérieur, l'une noircie au noir mat, l'autre couverte d'une mince couche d'or poli; dans chacune de ces boules, noircies à l'intérieur, mettons un thermomètre dont le réservoir sphérique noirci soit au centre de la boule et dont la tige sorte par une petite tubulure horizontale dirigée vers le nord. Les deux boules recevront toutes deux la radiation solaire, et, rayonnant inégalement, elles prendront des températures différentes. Le thermomètre de la boule noire marquera un excès u sur la température de l'air (donnée par le thermomètre-fronde); le thermomètre de la boule dorée indiquera un excès moindre u'.

La boule noire reçoit en une minute une quantité Q de chaleur; la perte qu'elle éprouve pendant le même temps par rayonnement et par contact de l'air est égale à $(e+r)u$, e et r étant deux facteurs respectivement proportionnels au pouvoir émissif de la boule et au pouvoir refroidissant de l'air; la perte étant égale au gain dans l'état stationnaire, on a

$$Q = (e + r)\,u.$$

Pendant le même temps, la boule dorée reçoit la même quantité de chaleur Q, mais elle n'en absorbe qu'une fraction aQ, a étant le pouvoir absorbant de l'or poli; et ce pouvoir absorbant est constant, bien que la radiation arrive à l'appareil inégalement modifiée par l'atmosphère aux diverses heures de la journée.

J'ai constaté, en effet, que mes boules dorées absorbaient une fraction constante de la chaleur incidente. J'ai mesuré

directement leur pouvoir absorbant aux différentes heures du jour par la méthode de MM. de la Provostaye et Desains. Un couple de boules conjuguées, l'une dorée, l'autre enfumée, identiques d'ailleurs en tout point, étant au soleil depuis un temps suffisant pour que l'état stationnaire soit établi, on cache successivement chacune des boules avec un écran pendant quelques minutes et l'on observe le refroidissement : le rapport des vitesses de refroidissement v' et v de l'une et de l'autre boule pour les excès u' et u est égal à a. J'ai opéré ainsi d'abord sur les boules telles que je les ai décrites, puis sur les mêmes boules transformées en réservoirs de thermomètre à alcool. Dans les deux cas, a s'est montré constant : ainsi les boules pleines d'alcool me donnaient le 18 mars 1879 :

h m	a.
A 12.35	0,315
3.05	0,306
4.01	0,305

J'ai aussi fait tomber successivement sur les boules conjuguées : 1° la radiation solaire directe; 2° la radiation solaire tamisée à travers une lame d'eau de 1 centimètre d'épaisseur, comprise entre deux glaces parallèles, et je trouvais, par exemple, le 14 mars 1879, dans le premier cas $a = 0,308$ et dans le second $a = 0,303$.

Cette constance de a est d'autant plus remarquable que, dans d'autres conditions, l'or présente au contraire un pouvoir absorbant très-variable : MM. de la Provostaye et Desains ont trouvé que l'or battu en feuilles, déposé sur la boule d'un thermomètre, absorbe 0,13 de la chaleur solaire totale et 0,04 seulement de la radiation d'une lampe à modérateur. Cet or absorbe donc de préférence les radiations les plus réfrangibles, réfléchissant au contraire, dans une énorme proportion, les rayons définis par ces grandes longueurs d'onde qui caractérisent les radiations des sources à basse température et les portions les moins réfrangibles

du spectre solaire. Avec deux gros thermomètres à alcool, dont les boules en verre étaient recouvertes, l'une de noir de fumée, l'autre d'or battu en feuilles, j'ai eu, en effet, le 2 mars 1879 :

h m	a.
9.45 du matin	0,176
10.45	0,130
12	0,128
1.25 du soir	0,150
2.40	0,163
3.25	0,192
4.20	0,195

Il y aurait là un moyen très-simple et très-exact de définir à chaque instant la composition du rayonnement solaire, moyen que je crois préférable à celui que fournissent les expériences de transmissibilité.

Le même jour, 2 mars 1879, mes boules conjuguées donnaient une valeur de a égale à 0,20 [1] toute la journée (un peu plus faible vers le soir, mais d'une quantité tout à fait négligeable).

Nous pouvons donc représenter par aQ, a étant une constante pour le couple considéré, la quantité de chaleur absorbée en une minute par la boule dorée. Quand l'équilibre est atteint, cette boule perd par rayonnement et par contact $(e'+r)\,u'$, r étant le même que plus haut, et l'on a

$$aQ = (e'+r)\,u'.$$

On a, par conséquent,

$$Q = (e-e')\,\frac{uu'}{u'-au}.$$

(1) Les boules employées ce jour ne sont pas celles qui ont servi aux expériences rapportées plus haut.

Le facteur constant $(e - e')$, inutile à connaître si l'on se contente de mesures relatives, se déterminera une fois pour toutes soit par comparaison avec un actinomètre absolu admettant la radiation totale (c'est le procédé à la fois le plus simple et le plus exact), soit sur l'appareil même, en mesurant séparément la masse en eau M de l'une ou l'autre boule (les deux boules ont même masse) et les coefficients de refroidissement $\varepsilon + \rho$, $\varepsilon' + \rho$ des deux boules dans une même enceinte; le produit $M[(\varepsilon + \rho) - (\varepsilon' + \rho)]$ est précisément égal à $e - e'$.

a se mesurera facilement toutes les fois qu'on le désirera par la méthode de MM. de la Provostaye et Desains : on opérera de préférence vers midi, ou mieux un peu avant midi, la radiation variant alors très-peu pendant assez longtemps.

La quantité de chaleur qui tombe sur 1 centimètre carré de surface normale aux rayons est, en appelant S la surface d'un grand cercle des boules,

$$q = \frac{e - e'}{S} \frac{uu'}{u' - au},$$

ou, en désignant par K une constante dépendant de l'appareil et toujours facile à connaître par l'un ou l'autre des deux procédés indiqués plus haut,

$$(1) \qquad q = K \frac{uu'}{u' - au}.$$

Le calcul numérique de cette formule (1) est très-simple. On peut, d'ailleurs, construire une Table à double entrée, contenant sur une ligne horizontale les valeurs de u, sur une ligne verticale les valeurs de u', et, à l'intersection des deux lignes marquées l'une d'une valeur numérique de u, l'autre d'une valeur numérique de u', la valeur correspondante de q.

Si le refroidissement par l'air reste constant pendant

plusieurs heures (et il en sera ainsi dans toutes les belles journées), $e+r$ et $e'+r$ seront l'un et l'autre constants pendant tout ce temps, ce que l'on reconnaîtra immédiatement à ce que le rapport $\frac{u}{u'}$ restera constant; u et u' seront alors, l'un et l'autre, à chaque instant proportionnels à q.

Si le pouvoir refroidissant de l'air vient à changer, le rapport $\frac{u}{u'}$ varie aussitôt, le coefficient de refroidissement étant toujours déterminé par ce rapport :

$$e+r=\mathrm{K}\frac{u}{u'-au}=\mathrm{K}\frac{1}{1-a\frac{u}{u'}}.$$

Il est clair enfin que l'appareil que je propose indiquera la *radiation totale,* c'est-à-dire la radiation directe du Soleil plus la radiation du ciel. Mais ce rayonnement total est précisément l'élément qui intéresse réellement la Météorologie et l'Agriculture; c'est lui qui règle la marche de la végétation et qui, tenant tous les autres éléments météorologiques sous sa dépendance, donne à chaque climat son caractère particulier ([1]).

Pour mesurer la radiation directe du Soleil seule, il

([1]) Le 2 mars 1879, à Grenoble, je relevais pour la radiation les intensités relatives I (K n'a pas été mesuré) consignées dans le tableau suivant avec les excès observés u et u' :

Heures.	ε.	u.	u'.	$\frac{u}{u'}$.	I.
12h.........	1,64	14,5	7,2	2,02	24,2
1.........	1,73	13,1	5,9	2,22	23,4
2.........	1,94	12,3	5,7	2,16	21,6
3.30m....	2,96	12,0	6,6	1,82	18,8
4.........	3,69	9,6	5,3	1,81	15,0
4.30......	5,41	7,3	3,9	1,87	11,6

L'intensité avait été plus forte le matin et le maximum avait eu lieu avant midi, comme cela se présente le plus souvent.

faut nécessairement éliminer la lumière de l'atmosphère par une enveloppe percée d'un trou, ne laissant arriver que les rayons du Soleil, et, par suite, il faut pour chaque mesure orienter l'appareil. Nous rencontrerons dans l'exposé de la méthode dynamique des instruments construits sur ce principe et propres également à mesurer statiquement la radiation directe du Soleil. Un même instrument peut, en effet, servir à l'une ou à l'autre méthode. La méthode statique préfère toutefois les appareils ne demandant ni orientation ni manipulation quelconques.

§ II. — *Méthode dynamique.*

La méthode dynamique, employée pour la première fois par sir John Herschel [1], consiste essentiellement à observer l'échauffement du thermomètre au soleil pendant un temps déterminé et le refroidissement à l'ombre pendant le même temps, avant et après l'exposition au soleil ; en ajoutant au réchauffement constaté sous l'action directe du Soleil la moyenne des refroidissements observés avant et après, on a l'effet dû aux rayons solaires.

L'actinomètre d'Herschel n'était autre qu'un héliothermomètre à thermomètre très-sensible, ayant d'ailleurs tous les défauts de l'appareil de de Saussure. Ce fut malheureusement cet instrument dont Forbes [2] se servit dans sa longue série de recherches sur l'absorption des rayons par l'atmosphère. Suivant l'avis d'Herschel et muni de deux de ses actinomètres soigneusement comparés l'un à l'autre, Forbes fit, en 1832 et en 1841, de très-nombreuses observations en divers points des Alpes. Les plus importantes sont celles qu'il effectua avec Kæmtz, en septembre 1832, sur le sommet du Faulhorn (2680 mètres) et à Brienz (560 mètres). Dans toutes ces observations, l'influence du

---

[1] *Edinburgh Journal of Science*, t. III, p. 107; 1825.

[2] *Philosophical Transactions for the year* 1842, Part II, p. 225.

refroidissement fut soigneusement corrigée. Prenant, par exemple, une minute pour durée de l'exposition au soleil, on notait la marche du thermomètre à l'ombre une minute avant, puis une minute après la minute d'insolation. Pour éviter les erreurs d'observation, on observait pendant onze minutes : le thermomètre était exposé à la radiation solaire dans les deuxième, quatrième, sixième, ... minutes; les échauffements observés étaient corrigés des variations relevées pendant les première, troisième, cinquième, ... minutes, durant lesquelles un écran était interposé entre le Soleil et l'héliothermomètre, et l'on prenait la moyenne des cinq mesures ainsi effectuées. Il est très-regrettable que l'usage de l'actinomètre d'Herschel ne permette pas d'attacher un sens bien net à des mesures si soigneusement faites; nous dirons cependant plus bas (IIe Partie) quelques mots des résultats auxquels elles ont conduit. Citons encore les observations faites à l'Observatoire de Bruxelles par M. Quetelet avec un actinomètre du même genre, construit par Robinson. Pendant douze années consécutives (1842-1853), on observa chaque jour à midi, suivant la méthode de Forbes, alternativement une minute à l'ombre, une minute au soleil. Les résultats ont été publiés dans l'*Annuaire météorologique de la France pour* 1850 et la *Météorologie de la Belgique* (1867); ils ont, comme ceux de Forbes, l'unique défaut d'avoir été obtenus avec un actinomètre ne comportant aucune exactitude.

Bien supérieur était l'instrument employé dès 1837 par Pouillet, à qui l'on doit les premières mesures un peu exactes de la radiation. Le *pyrhéliomètre* de Pouillet consiste en un vase plat très-mince, d'argent ou de plaqué d'argent, rempli d'eau et muni d'un thermomètre. Le bouchon qui fixe le thermomètre au vase s'adapte à un tube de métal soutenu par deux collets, dans lesquels il joue librement, en sorte qu'on peut faire tourner tout l'appareil autour de

l'axe du thermomètre pour agiter l'eau du vase et rendre la température uniforme dans toute sa masse. La base supérieure du vase qui reçoit l'action solaire est soigneusement noircie au noir de fumée; on la maintient perpendiculaire aux rayons, en s'arrangeant de manière que l'ombre du vase couvre toujours un cercle monté perpendiculairement à l'axe vers l'autre extrémité du tube. L'expérience se fait de la manière suivante. L'eau du vase étant à peu près à la température ambiante, on tient le pyrhéliomètre à l'ombre, mais très-près du lieu où il doit recevoir le Soleil; on le dispose de manière qu'il voie la même étendue du ciel, et là, pendant quatre minutes, on note de minute en minute son réchauffement ou son refroidissement; pendant la minute suivante, on le place derrière un écran et on l'oriente de telle sorte qu'en ôtant l'écran à la fin de cette minute, qui sera la cinquième, les rayons solaires le frappent perpendiculairement. Alors, pendant cinq minutes, sous l'action du Soleil, on note de minute en minute son réchauffement, qui devient très-rapide, et l'on a soin de maintenir l'eau sans cesse en agitation; à la fin de la cinquième minute on remet l'écran, on retire l'appareil dans la première position, et pendant cinq minutes encore on observe son refroidissement.

« Soient g le réchauffement qu'il a éprouvé pendant les cinq minutes de l'action solaire, r et r' les refroidissements qu'il a subis pendant les cinq minutes qui ont précédé cette action et pendant les cinq minutes qui l'ont suivie; l'élévation de température t produite par la chaleur du Soleil est

$$t = g + \frac{r + r'}{2},$$

et, si M est la masse en eau de l'appareil, cette élévation de température t correspond à une quantité de chaleur Mt, tombée en cinq minutes sur la surface S du vase, c'est-

à-dire à une quantité

$$\frac{M}{5S}t,$$

reçue en une minute par 1 centimètre carré de surface. »

Lorsque l'air est agité, Pouillet emploie un pyrhéliomètre à lentille se composant d'une lentille de 25 centimètres de diamètre et 60 centimètres environ de distance focale, au foyer de laquelle se trouve un vase d'argent ou de plaqué d'argent contenant 600 grammes d'eau; la forme du vase et la disposition de la lentille sont combinées de telle sorte que, pour toutes les hauteurs du Soleil, les rayons tombent perpendiculairement sur la lentille et sur la face du vase qui est destinée à les recevoir au foyer et à les absorber.

« Les expériences se font comme avec l'appareil précédent, et les quantités de chaleur qui tombent en une minute sur chaque centimètre carré se déterminent par une formule analogue; seulement il y a une correction de plus à faire pour la quantité de chaleur que la lentille absorbe, et cette correction, *qui est au minimum le huitième de la chaleur incidente,* se fait par la comparaison des résultats obtenus avec la lentille et avec l'appareil direct. »

C'est donc au pyrhéliomètre direct que se rapportent finalement toutes les mesures de Pouillet, et cet instrument est défectueux sous plus d'un rapport. Le défaut le plus grave, si grave même qu'il doit faire renoncer entièrement à l'appareil, consiste en ce que le thermomètre de l'instrument n'indique nullement la température de la surface exposée aux rayons solaires. Cela saute aux yeux dans toute expérience faite avec le pyrhéliomètre : que l'on expose, en effet, l'instrument au soleil pendant cinq minutes, en ayant soin d'agiter tout le temps, comme le recommande Pouillet, qu'on retire ensuite le pyrhéliomètre à l'ombre, et l'on verra le thermomètre monter

pendant encore près d'une minute; quand ensuite on reviendra au soleil, on observera un retard analogue dans la marche du thermomètre. J'ai fait un assez grand nombre d'observations avec un pyrhéliomètre que Ruhmkorff m'avait construit bien exactement sur le modèle de celui de Pouillet, et qui était muni d'un excellent thermomètre de Fastré : j'ai toujours observé ce retard. Je ne citerai que quelques nombres :

1er mai 1874.	Température de l'air : 17 degrés.	
h m	o	
1.0	33,0	ombre.
1.1	32,6	»
1.2	32,2	»
1.3	31,8	»
1.4	31,5	»
1.5	31,20	soleil.
1.6	31,45	»
1.7	31,70	»
1.8	32,00	»
1.9	32,25	»
1.10	32,5	ombre.
1.11	32,3	»
1.12	32,0	»
1.13	31,7	»
1.14	31,4	»
1.15	31,1	soleil.
1.16	31,4	»
1.17	31,6	»
1.18	32,0	»
1.19	32,2	»

Dans ces conditions, il me semble impossible d'évaluer l'échauffement ou le refroidissement de la surface rayonnante pendant chaque phase de l'expérience.

M. Dufour ([1]) a essayé dernièrement de remédier à ce vice de l'appareil de Pouillet, en modifiant la manière d'expérimenter : « A la cinquième minute, l'instrument était ramené à l'ombre; sa température continuait à s'élever et le maximum était atteint à six minutes, plus ou moins quelques secondes. Lorsque l'appareil avait sûrement fourni son maximum, on le replaçait quelques moments au soleil, de manière à le réchauffer d'environ 1 degré, puis on le retirait à l'ombre et l'on observait le refroidissement. » Cette observation servait à corriger, comme d'habitude, les indications fournies par l'instrument au soleil. L'avantage de ce mode opératoire est douteux; l'auteur reconnaît lui-même que « sa méthode n'est assurément pas irréprochable et laisse place encore à des incertitudes ».

On ne s'étonnera pas, d'ailleurs, de voir la température de l'eau du pyrhéliomètre si différente de celle de la face rayonnante de l'appareil, pendant toute l'expérience, si l'on se rappelle la mésaventure arrivée à Péclet lors de ses premières expériences pour mesurer les conductibilités calorifiques des métaux. La plaque à étudier formant le fond d'un calorimètre plongé dans un grand vase plein d'eau à 100 degrés, la nature de la plaque se montra sans influence sur la quantité de chaleur transmise au calorimètre dans un temps donné. Frappé de ce résultat singulier, Péclet en chercha la cause et reconnut qu'elle résidait dans la viscosité de l'eau, qui, malgré les agitateurs employés, ne se renouvelait pas facilement au contact de la lame métallique, de sorte que la chaleur avait en réalité trois plaques à traverser, la plaque en expérience et deux plaques d'eau immobilisées sur les deux faces du métal. On ne put se débarrasser à peu près de ces deux lames d'eau que par

([1]) DUFOUR, *Réflexion de la chaleur solaire à la surface du lac Léman* (*Bulletin de la Société vaudoise des Sciences naturelles*, n° 69, vol. XII, et *Archives de Genève*, t. XLI, p. 129; 1873.

l'emploi d'un double système de brosses frottant les deux faces de la plaque métallique. L'agitation très-imparfaite du liquide dans le pyrhéliomètre de Pouillet laisse de même, sans aucun doute, une couche d'eau adhérente à la face supérieure de la boîte, et cette couche, mauvaise conductrice, est certainement le principal obstacle à un équilibre rapide de température. M. Tyndall a cherché à remédier à cet inconvénient capital en remplaçant l'eau par du mercure dans la boîte du pyrhéliomètre. Mais, si le mercure conduit mieux la chaleur que l'eau, il ne mouille pas le fer, le seul métal avec lequel on puisse alors construire l'appareil, et l'on est bien plus exposé encore aux différences de température entre la surface extérieure de la boîte et le liquide intérieur. L'absence de contact entre le mercure et le fond supérieur de la boîte est d'autant plus à craindre que, d'après M. Crova, qui s'est beaucoup servi de cet appareil, « afin d'éviter la rupture possible de l'instrument par la dilatation du mercure, le bouchon qui porte le thermomètre n'est vissé à fond qu'après que la température de la boîte pleine de mercure a été élevée à 60 degrés environ ».

Il paraît donc singulièrement difficile d'obtenir du thermomètre la température de la face insolée; aussi me semble-t-il sans intérêt d'entrer dans le détail des autres critiques assez nombreuses que l'on peut adresser, et que l'on a adressées en effet, à l'appareil de Pouillet.

Le pyrhéliomètre a été employé par Otto Hagen à Madère en 1861 et par M. Althans [1] aux environs de Bonn en 1852. Les observations de Hagen s'accordèrent entièrement avec celles de Pouillet, tandis que M. Althans trouva pour la radiation un nombre beaucoup plus élevé. Le pyrhéliomètre à lentille a été utilisé par MM. Bravais et Martins [2] dans les expériences comparatives qu'ils

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. XC, p. 544; 1853.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 210; 1860; et BRAVAIS, *Voyages en Scandinavie*, t. III, p. 337.

firent en 1844 au Grand-Plateau (3930 mètres) et à Chamounix (1040 mètres). Ils établirent, comme de Saussure l'avait déjà montré, mais avec plus de précision, que le rayonnement solaire devient plus intense quand on s'élève au-dessus du niveau de la mer. Vingt ans plus tard (1864), M. Martins a vérifié le même fait par des mesures de l'échauffement du sol au sommet du Pic du Midi et à Bagnères : la différence de niveau des deux stations étant 2330 mètres, l'excès thermométrique moyen du sol à 5 centimètres de profondeur fut aux deux stations dans le rapport de 22 à 10, c'est-à-dire plus du double sur la montagne de l'excès dans la plaine.

Avant de se servir du pyrhéliomètre, Pouillet ([1]) avait d'abord fait quelque usage d'un thermomètre dont la boule était placée au centre d'une double enceinte, maintenue à zéro et percée d'un trou par lequel arrivaient les rayons solaires.

Cet instrument fut repris en 1862 par M. Ericsson ([2]) en Amérique et par le P. Secchi ([3]) à Rome; toutefois M. Ericsson plaça devant le trou livrant passage aux rayons une glace que le P. Secchi se hâta avec raison d'enlever. C'est avec cet actinomètre que le P. Secchi crut vérifier le fait annoncé par Waterston, que l'excès du thermomètre insolé est indépendant de la température de l'enceinte. J'ai montré que cela n'est point exact.

De 1867 à 1869, M. Soret ([4]) fit, avec des actinomètres analogues à celui du P. Secchi, de nombreuses mesures de chaleur solaire à Genève et sur plusieurs sommets des Alpes. Comme le P. Secchi, M. Soret opère de préférence par la méthode statique; il ne tient pas davantage compte

---

([1]) POUILLET, *Éléments de Physique expérimentale et de Météorologie*, 1re édit., t. II, p. 703; 1830.

([2]) *Nature*, t. IV, V, XII et XIII.

([3]) SECCHI, *le Soleil*, 2e édit., Paris, Gauthier-Villars; 1877; t. II, 233.

([4]) *Association française*, Congrès de Bordeaux, p. 282; 1872.

des changements du pouvoir refroidissant de l'air en un même lieu d'un instant à l'autre, et, quand il passe d'un lieu à un autre beaucoup plus élevé, c'est par une correction peu certaine (cette correction s'élève dans certains cas jusqu'à 2°,5) qu'il évalue l'influence du changement de pression sur la perte par l'air. Ces négligences de méthode, jointes à quelques imperfections de l'appareil, ne permettent pas d'attribuer une exactitude absolue aux résultats numériques obtenus par M. Soret dans cette longue série, si riche d'ailleurs en importantes observations, parmi lesquelles nous devons citer dès maintenant les mesures de transmissibilité à travers l'eau. Melloni avait constaté l'inégale transmissibilité des rayons solaires à travers les corps diathermanes aux diverses heures de la journée; M. Soret a repris et systématisé ces observations, et son exemple a été bien des fois suivi depuis.

A côté de ces actinomètres à enceinte isotherme se place la pile thermo-électrique. Déjà utilisée par le P. Secchi (1) pour déterminer la température relative des différents points du Soleil, elle a été particulièrement appliquée par M. Desains (2) à l'étude de la radiation solaire. Un actinomètre à pile thermo-électrique a également été installé à l'Observatoire de Montsouris, où il est confié à M. Lescœur. Dernièrement enfin, M. Rossetti (3) a appliqué le même appareil à des mesures d'intensités comparées, en vue d'obtenir la température du Soleil. La pile thermo-électrique, reliée à un galvanomètre sensible, est évidemment l'instrument le plus sensible que l'on puisse employer à la réalisation de la méthode imaginée par Herschel et fondée

(1) SECCHI, *le Soleil*, 2e édit, t. I, p. 203. « La température, comme la lumière, diminue dans le disque solaire, du centre à la circonférence. La chaleur n'est pas symétriquement répartie dans les deux hémisphères. »

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 1133; 1869; t. LXXVIII, p. 1455; 1874; t. LXXX, p. 1420; 1875.

(3) *Memorie della Società degli Spectroscopisti italiani*, t. VII; 1878.

sur l'observation de la vitesse initiale de réchauffement du thermomètre soumis à la radiation : l'action impulsive communiquée à l'aiguille du thermo-multiplicateur est proportionnelle à cette vitesse et proportionnelle par conséquent à l'intensité de la radiation. Remarquons en outre que, la pile thermo-électrique étant un thermomètre différentiel convenablement protégé contre les variations brusques des influences extérieures, on retrouve sous une autre forme la précision que présentent les actinomètres pourvus d'une enceinte à température invariable. Mais la constante de l'appareil ne pouvant se déterminer que par comparaison avec un thermomètre ordinaire, et cette comparaison devant être répétée avant chaque série d'expériences, la pile thermo-électrique ne présente aucun avantage pour une mesure absolue de l'intensité calorifique de la radiation solaire, et elle ne convient, en réalité, qu'à des mesures d'intensité relative auxquelles suffisent ordinairement des instruments moins délicats. Les mesures absolues se font au contraire sans difficulté avec l'actinomètre dont je me suis servi, et que j'appellerai en conséquence *actinomètre absolu*.

Cet appareil [1] consiste essentiellement en un thermomètre à boule noircie, placé dans une enceinte à température constante, c'est-à-dire qu'il est construit sur le modèle adopté d'abord par Pouillet, et dernièrement repris par MM. Ericsson, P. Secchi et Soret. Il ne suffit pas toutefois de donner à l'enceinte une température uniforme et constante pour régulariser le rayonnement de l'enveloppe, de manière à rendre l'appareil toujours comparable à lui-même. Si l'on néglige les dispositions prises par Dulong et Petit dans leur grand travail sur le rayonnement, si l'on oublie les résultats de l'importante révision

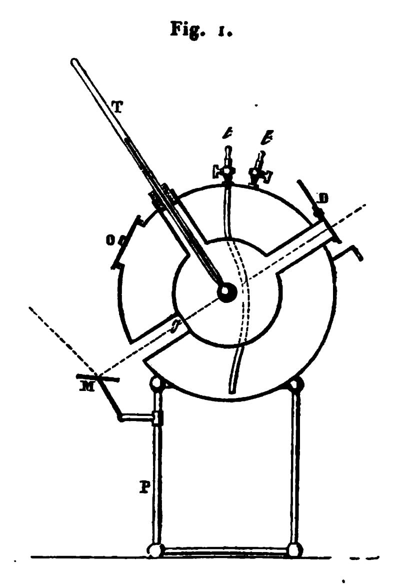
---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. LXXVIII, p. 1425 et 1816; 1874; t. LXXXII, p. 729 et 896; 1876; t. LXXXVI, p. 818; 1878; et *Annales de Chimie et de Physique;* mars 1877.

de ce travail par MM. de la Provostaye et Desains, on emploiera des enceintes cylindriques et de petites dimensions, causes de perturbations inévitables au moindre changement dans la disposition relative des diverses pièces de l'instrument. On évite toute erreur en prenant une enceinte sphérique de dimensions suffisantes.

Mon actinomètre se compose donc de deux enveloppes sphériques concentriques en laiton. L'enveloppe intérieure,

Fig. 1.



de 15 centimètres de diamètre, constitue l'enceinte au centre de laquelle se trouve la boule du thermomètre T (*fig.* 1 et 2) soumis à l'expérience. C'est un thermomètre à réservoir sphérique et à tige cylindrique étranglée extérieurement, au voisinage de la boule, sur une longueur d'environ 15 millimètres. Le diamètre du réservoir varie de 5 à 15 millimètres; la tige est divisée en cinquièmes de degré : on pourra donc toujours, dans les circonstances les plus défavorables, faire les lectures à $\frac{1}{10}$ de degré près. La boule du thermomètre est recouverte de noir de fumée; l'enceinte

est également noircie intérieurement, et elle est maintenue à une température constante par de la glace ou du névé entassé entre les deux enveloppes, ou par un courant d'eau continu circulant entre les deux boules ; un trou O muni d'un bouchon à vis et deux tubes à robinet *t* et *t'* satisfont à l'un ou l'autre usage. La boule extérieure a 23 centimètres de diamètre ; elle a été soigneusement polie sur sa

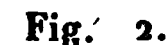


Fig. 2.



surface externe et elle est en outre protégée par des écrans, non représentés sur la figure, qui laissent libre seulement l'ouverture d'admission. Cette ouverture est à l'une des extrémités d'un tube de laiton de $17^{mm},5$ de diamètre, dirigé suivant l'un des rayons de la sphère et débouchant, d'autre part, dans la boule intérieure. L'extrémité libre du tube d'admission porte un diaphragme mobile D, percé de trous circulaires de diverses grandeurs. Trois autres tubes traversent encore, suivant des rayons,

l'espace compris entre les deux sphères : deux d'entre eux, placés l'un à 45 degrés, l'autre à 90 degrés du tube d'admission, servent l'un ou l'autre, suivant les circonstances, à laisser passer la tige du thermomètre ; le troisième, fermé par une glace dépolie et légèrement noircie *g*, est dirigé suivant le prolongement du tube d'admission et permet de constater que les rayons solaires tombent bien exactement sur la boule du thermomètre : il laisse voir en effet l'ombre du thermomètre directement ou dans un petit miroir M, articulé à l'un des pieds P du support. On peut aussi, le thermomètre une fois mis en place, se repérer, comme dans les héliostats, sur la tache lumineuse que projette le trou d'un diaphragme monté à l'extrémité d'une tige parallèle au tube d'admission. L'orientation convenable de l'appareil s'obtient d'ailleurs sans peine, grâce à sa forme sphérique, qui permet de le faire tourner graduellement dans un anneau circulaire servant de support.

Ajoutons enfin que l'instrument est facilement transportable : le pied se démonte et se loge sous un très-petit volume dans le sac de voyage ; quant à l'appareil même, il se saisit par une courroie passée aux robinets d'arrivée et de sortie de l'eau et se porte sur le côté, à la manière d'une gourde. Le thermomètre s'enlève et voyage dans un étui ; on n'a pas à se préoccuper, en effet, des légères erreurs inévitables dans le nouveau centrage de la boule lorsqu'on le remettra en place, la forme et les dimensions de l'enceinte assurant dans tous les cas la parfaite comparabilité des résultats.

La marche d'une expérience est la suivante. Tous les tubes étant soigneusement fermés et le thermomètre installé, on lit la température (laquelle est stationnaire si tout est bien réglé depuis un temps suffisant) ; puis on ouvre le tube d'admission, après avoir amené en face du tube tel trou du diaphragme que l'on juge convenable. Maintenant dès lors l'appareil toujours exactement orienté,

on note de minute en minute (ou de demi-minute en demi-minute) la température accusée par le thermomètre, jusqu'à ce que cette température soit devenue stationnaire, ce qui demande environ un quart d'heure. L'état stationnaire atteint, on supprime la radiation solaire par un jeu convenable du diaphragme et l'on suit la marche descendante du thermomètre en opérant exactement comme dans la première phase de l'expérience. De ces mesures on déduit immédiatement la vitesse de la variation de température éprouvée par le thermomètre pendant l'une et l'autre période de l'expérience, et par suite la quantité de chaleur reçue du Soleil, en s'appuyant sur la remarque suivante.

Soit, à un instant donné, V la vitesse d'échauffement du thermomètre pour l'excès actuel θ, U la vitesse de refroidissement que l'on observerait à ce même excès θ si l'on interceptait l'action de la source; la somme $V + U$ représente effectivement la vitesse d'échauffement du thermomètre corrigée du refroidissement qui correspond à la même température : elle exprime donc l'action constante du Soleil dégagée des effets du refroidissement. Par conséquent, si après avoir observé pendant quelques minutes l'échauffement du thermomètre exposé à la radiation solaire on intercepte cette radiation, et qu'on observe alors le refroidissement, on trouvera que, en effet, à chaque valeur de θ répond une même valeur constante de $V + U$, quoique séparément V et U changent avec θ. En multipliant cette somme constante par la valeur en eau M de la portion du thermomètre qui s'échauffe et en la divisant par la section de cette boule, on aura la quantité de chaleur solaire qui tombe en une minute sur 1 centimètre carré de surface normale aux rayons, c'est-à-dire la *mesure absolue* de la quantité de chaleur reçue par notre globe au point et à l'instant considérés.

Voici, par exemple, les observations faites dans la ma-

tinée du 10 août 1875 au sommet du Mont-Blanc (les temps t sont comptés à partir de l'ouverture ou de la fermeture du tube d'admission) :

Temps t.	Échauffements θ.	Refroidissements θ'.	$\theta + \theta'$.
m	o	o	o
0.....	0,0	18,0	18,0
5......	14,9	3,0	17,9
10......	17,6	0,6	18,2
15......	17,9	0,1	18,0
20......	18,0	0,0	18,0

La somme $\theta + \theta'$ est constante et égale à θ_0 : l'échauffement et le refroidissement se sont faits avec la même vitesse. Les températures d'échauffement sont données par la formule

$$\theta = \theta_0 (1 - e^{-mt}) = 18 (1 - e^{-0,36t}),$$

et les températures de refroidissement par la formule

$$\theta' = \theta_0 e^{-mt} = 18 e^{-0,36t}.$$

Les vitesses d'échauffement et de refroidissement sont donc respectivement

$$V = m\theta_0 - m\theta = 6^o,552 - 0,36\theta$$

et

$$U = m\theta' = 0,36\theta,$$

d'où il suit que, pour une même température $\theta = \theta'$, on aura

$$V + U = m\theta_0 = 6^o,552.$$

Un avantage précieux de la méthode est l'emploi de toutes les données au calcul de la quantité cherchée : il y a là un contrôle rigoureux dont l'importance ne saurait échapper.

La somme $V + U$ représente l'action du Soleil; multipliée par la valeur en eau M de la portion du thermomètre qui s'échauffe [1] et divisée par la surface d'un

[1] M avait été soigneusement déterminée ; on l'avait mesurée indirecte-

grand cercle, elle constituera l'expression numérique de la quantité absolue de chaleur I reçue à $10^h\,22^m$ du matin, le 16 août 1875, au sommet du Mont-Blanc,

$$I = 2^u,392,$$

l'unité de chaleur étant la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 gramme d'eau. En unités C. G. S., I serait exprimée par un nombre 60 fois plus petit, soit

$$J = 0,03987.$$

Cet exemple suffit pour montrer comment on peut, avec mon actinomètre, obtenir facilement une évaluation absolument rigoureuse de la radiation en valeur absolue, laquelle évaluation donne en même temps, comme nous le verrons plus bas, la quantité de vapeur contenue au même instant dans l'atmosphère.

Il est manifeste toutefois qu'un tel appareil, s'il a sa place marquée dans tous les grands observatoires météorologiques, ne convient pas aux stations de second ordre, dans lesquelles devraient être installées au contraire les *boules conjuguées* dont j'ai parlé plus haut (I).

Depuis plusieurs années, M. Crova [1] poursuit à Montpellier des mesures actinométriques dont nous aurons plus loin à discuter les résultats. L'appareil dont il se sert est un gros thermomètre à alcool, avec index de mercure, à boule très-soigneusement noircie, protégée par une enveloppe sphérique en laiton, et recevant les rayons solaires par une ouverture étroite pratiquée dans l'enveloppe. Cet

---

ment par des expériences de refroidissement, et directement sur un thermomètre tout semblable à celui qui avait servi, rompu à la maissance de la tige; or on a trouvé dans les deux cas $M = 0^g,222$, et l'on avait

$$\frac{M}{S} = 0,365.$$

[1] *Mémoires de l'Académie de Montpellier*, 1876, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XI, p. 433; 1877.

appareil, très-sensible, n'est peut-être pas exempt de toutes les imperfections que nous a présentées le pyrhéliomètre de Pouillet. Lorsque la radiation solaire est admise sur la boule du thermomètre, l'index ne prend sa marche régulière qu'après un certain temps; il y a un retard que M. Crova corrige un peu arbitrairement en opérant comme il suit : l'instrument, placé à l'ombre, ayant pris à peu près la température de l'air, on l'observe une première minute, puis on écarte l'écran qui arrêtait les rayons solaires, *on attend une minute* et l'on note le réchauffement pendant la troisième minute; on replace l'écran, *on attend encore une minute* et l'on prend le refroidissement pendant la cinquième minute. Ajoutons que les mesures relatives fournies par l'instrument sont converties en mesures absolues par étalonnement avec un pyrhéliomètre à mercure, ce qui nous ramène aux incertitudes de l'appareil de Pouillet.

Citons enfin l'application du calorimètre à glace de Bunsen à la mesure de la chaleur solaire par MM. Exner et Rœntgen (¹). Le calorimètre consiste alors en une petite cloche de verre, surmontée d'un couvercle d'argent noirci au noir de fumée et munie d'un tube horizontal gradué ; l'eau de la cloche étant primitivement congelée, si l'on expose l'appareil aux rayons solaires, une certaine quantité de glace fond et le liquide se retire dans le tube horizontal, mesurant par son recul la quantité de glace fondue et par conséquent la chaleur absorbée. On opère, cela va sans dire, alternativement au soleil et à l'ombre, et l'on prend pour mesure de l'effet cherché la différence des nombres observés dans les deux cas. La méthode est en apparence excellente; mais la couche d'eau liquide qui se forme sous la surface insolée introduit des irrégularités dans les résul-

(¹) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften*. Wien, 26 feb. 1874.

tats. Ainsi une série d'observations faites à Strasbourg le 2 avril 1873, et commencée à 10 heures du matin, a donné successivement les valeurs suivantes de la radiation, en unités de chaleur :

1,387, 1,246, 1,110, 1,144, 1,153, 1,207,

c'est-à-dire, au lieu de nombres régulièrement croissants à mesure que le Soleil s'élevait au-dessus de l'horizon, des nombres d'abord décroissants, puis lentement croissants.

FIN DE LA PREMIÈRE PARTIE.

NOUVEAU POLARISEUR EN SPATH D'ISLANDE. — EXPÉRIENCE DE FLUORESCENCE [1].

PAR M. LÉON FOUCAULT.

Extrait du *Recueil des travaux scientifiques de Léon Foucault.*

Quand on se propose de polariser d'une manière complète un faisceau de lumière blanche, le meilleur moyen connu est de recourir à l'usage du prisme de Nicol; cependant, dès qu'on cherche à opérer sur un faisceau d'un certain volume, de $0^m,04$ à $0^m,05$ de diamètre par exemple, le prisme de Nicol devient dispendieux et difficile à se procurer, en raison de la rareté des beaux échantillons de spath.

La coupe adoptée pour la construction du prisme de Nicol entraîne nécessairement une assez grande dépense

[1] Voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 238. Une Note sur cette question a également été présentée à la Société philomathique le 25 juillet 1857. Voir le journal *l'Institut* et *Procès-verbaux de la Soc. phil.*, p. 104; 1857.

de matière. Pour que le prisme soit entier, il faut qu'il soit pris dans un canon de spath dont les arêtes longitudinales égalent au moins trois fois l'un des côtés égaux qui terminent les bases. On coupe alors la pièce d'angle en angle obtus par un plan incliné à 88 degrés sur le plan des bases et perpendiculaire au plan de leurs petites diagonales. On polit les deux faces ainsi obtenues, et on les recolle au moyen de baume de Canada.

Quand on dirige un parallélépipède ainsi préparé sur un fond uniformément éclairé et qu'on regarde à travers la pièce suivant l'axe de figure, on voit se dessiner un champ de polarisation compris entre deux bandes courbes, l'une rouge et l'autre bleue, qui répondent aux directions limites suivant lesquelles se transmettent le rayon ordinaire et le rayon extraordinaire. Ces bandes comprennent un espace angulaire de 22 degrés, ce qui fait du prisme de Nicol un analyseur applicable dans toutes les circonstances où l'inclinaison des rayons que l'on veut observer simultanément ne dépasse pas les 22 degrés.

Mais cette étendue angulaire du champ de polarisation que l'on recherche dans le prisme de Nicol, considéré comme analyseur, ne présente plus le même intérêt quand l'appareil doit jouer simplement le rôle de polariseur, car alors l'action qu'il s'agit de produire ne porte en général que sur un faisceau de lumière à peu près parallèle. En sorte qu'il y aurait avantage en pareille circonstance à augmenter l'étendue des dimensions transversales du prisme, lors même qu'il en résulterait une certaine réduction dans l'étendue du champ angulaire de polarisation.

En réfléchissant aux données de la question, j'ai en effet reconnu qu'on peut modifier dans sa coupe le prisme de Nicol, de manière à en diminuer considérablement la longueur, sans nuire aux effets qu'il peut produire en qualité de polariseur.

Je prends donc un parallélépipède de spath dont les

arêtes longitudinales égalent seulement les $\frac{5}{4}$ de l'un des côtés des bases; je fais passer d'angle en angle obtus une section inclinée à 54°,5 sur le plan des bases, et, les nouvelles faces étant polies, je remets les deux morceaux dans leur position naturelle *sans les coller* et en ayant soin de réserver entre les nouvelles faces un peu d'espace où l'air persiste et qui, sous l'incidence convenable, détermine la réflexion totale du rayon ordinaire.

En regardant au travers d'un rhombe coupé de la sorte et monté d'ailleurs comme un prisme de Nicol, on retrouve encore l'existence d'un champ angulaire de polarisation; mais, l'indice de réfraction de l'air étant considérablement inférieur à ceux des deux rayons que propage le spath, la polarisation complète n'a lieu que dans une étendue d'environ 8 degrés et le champ qu'elle occupe est compris entre deux bandes rouges.

La nouvelle combinaison ne satisfait donc pas aux conditions nécessaires pour former un bon analyseur; mais, quand il s'agit de polariser simplement un faisceau de lumière solaire dont les rayons extrêmes ne sont inclinés entre eux que d'un demi-degré, le prisme à lame d'air avec ses 8 degrés de champ suffit et au delà à polariser tous les éléments d'un pareil faisceau. Cette espèce de polariseur est même, sous quelque rapport, préférable au prisme de Nicol, attendu que, la réflexion du rayon ordinaire ayant lieu sous une incidence qui le renvoie presque normalement à l'intersection de deux faces latérales, ce rayon n'a aucune tendance à se réfléchir de nouveau, pour ensuite sortir par la base et se mêler, comme dans le prisme de Nicol, au rayon extraordinaire. Aussi, quand la matière du spath est bien pure et qu'elle n'est traversée ni par des plans de clivage ni par des lames hémitropiques, l'extinction se produit-elle par un analyseur d'une manière complète sur toute l'étendue de faisceau transmis. Il est à croire que, dans les circonstances où le prisme de Nicol

était employé comme polariseur, la nouvelle coupe sera préférée, puisqu'elle produit un effet plus complet, tout en épargnant près des deux tiers de la masse du spath.

Ces essais ayant attiré mon attention sur toutes les particularités qu'on observe dans le prisme de Nicol, j'ai été frappé de trouver les teintes interverties dans la bande de réflexion totale qui correspond à la direction limite de transmissibilité du rayon extraordinaire. Cette interversion provient assurément de ce que, malgré la faible différence des indices moyens de réfraction, le pouvoir dispersif du baume de Canada est plus grand que celui du spath pour la direction limite du rayon extraordinaire. Il suit de là que les indices relatifs des divers rayons simples vont en augmentant du violet au rouge, ce qui explique pourquoi ces différents rayons sont réfléchis totalement dans l'ordre inverse de leurs réfrangibilités absolues.

On peut mettre à profit cette remarque pour se procurer, au moyen du prisme de Nicol, un faisceau exclusivement formé des radiations les plus réfrangibles contenues dans la lumière solaire. Pour cela, il suffit de placer le prisme sur le trajet des faisceaux lumineux et de l'incliner progressivement dans le sens où se produit l'extinction complète ; on voit alors le faisceau transmis passer au bleu, puis au violet, et enfin se réduire à un rayonnement presque invisible, mais éminemment propre à développer avec intensité les phénomènes de fluorescence découverts par M. Stokes.

Le sulfate de quinine, le verre d'urane et certains diamants plongés dans ce faisceau prennent aussitôt un très-vif éclat [1].

---

[1] Deux erreurs portant sur des valeurs numériques d'angles, et qui existent dans les *Compes rendus de l'Académie des Sciences,* ont été rectifiées d'après une Note manuscrite de L. Foucault.

RAPPORT SUR LA QUESTION 19 DU PROGRAMME POUR LE CONGRÈS MÉTÉOROLOGIQUE DE ROME :

« Y A-T-IL EU DEPUIS LE PREMIER CONGRÈS DES EXPÉRIENCES DÉCISIVES DONNANT UNE MÉTHODE SIMPLE ET EXACTE POUR MESURER LA RADIATION? QUELLE RELATION Y A-T-IL ENTRE LA RADIATION ET LA QUANTITÉ DE VAPEUR CONTENUE DANS L'ATMOSPHÈRE? »

PAR M. J. VIOLLE.

SECONDE PARTIE.

ABSORPTION ATMOSPHÉRIQUE. — ROLE DE LA VAPEUR D'EAU.

Bouguer donna, en 1729, la loi fondamentale de l'absorption exercée par une atmosphère homogène sur un rayon simple : *l'intensité du rayon transmis décroît en progression géométrique quand la masse d'air traversée croît en progression arithmétique*. On a donc pour cette intensité

$$I = Ap^{\varepsilon},$$

A étant la valeur originelle de la radiation, ε la *masse* traversée, exprimée en prenant pour unité la masse que traverse un rayon vertical, p une constante que nous appellerons le *coefficient de transparence* et qui représente la fraction de la radiation transmise jusqu'au sol quand $\varepsilon = 1$, c'est-à-dire quand le Soleil est au zénith [1].

[1] D'après ses mesures photométriques, Bouguer évalue p à 0,81, tandis que Lambert ne l'estime que 0,59 suivant ses observations thermométriques. Un peu plus tard, Leslie trouva à Édimbourg 0,75, ce qui est bien en effet la transparence moyenne de l'atmosphère pour les rayons calorifiques.

Bouguer donna en outre une formule qui permet de calculer exactement, à l'aide d'une série convergente, la masse d'air ε traversée par les rayons solaires pour une hauteur quelconque du Soleil au-dessus de l'horizon.

On peut aussi, et avec la même probabilité, employer au calcul des masses atmosphériques la formule donnée plus tard par Laplace et d'après laquelle la masse atmosphérique est proportionnelle à la réfraction divisée par $\sin z$.

Mais il est inexact (au moins pour les distances zénithales un peu considérables) de substituer aux masses, comme l'a fait Pouillet et comme on le fait encore aujourd'hui à Montsouris, les *épaisseurs* calculées par la formule de Lambert

$$\varepsilon = \sqrt{1 + 2r + r^2 \cos^2 z} - r \cos z,$$

dans laquelle z est la distance zénithale et r le rapport du rayon terrestre à la hauteur verticale de l'atmosphère.

Pour toutes les distances zénithales inférieures à 75 degrés on peut, au contraire, prendre sans erreur sensible $\varepsilon = \frac{1}{\cos z}$, comme si l'atmosphère était formée de couches planes horizontales.

J'emprunte à M. Radau le Tableau suivant, dans lequel il a mis en regard les masses successives calculées : 1° d'après la formule la plus simple $\varepsilon = \frac{1}{\cos z} = \text{séc}\, z$; 2° d'après la formule de Bouguer; 3° par M. Forbes à l'aide de la formule de Laplace; 4° d'après la formule de Lambert par Pouillet qui prenait $r = 80$, ce qui suppose à l'atmosphère sensible environ 80 kilomètres; 5° d'après la même formule de Lambert par M. Radau, qui, pour la mettre à peu près d'accord avec les formules de Bouguer et de Laplace, fait $r = 630$ (cette hypothèse réduit l'atmosphère sensible à 10 kilomètres).

Masses atmosphériques.

Distances zénithales.	séc. z.	Bouguer.	Laplace.	Lambert-Pouillet.	Lambert-Radau.
0°...	1,000	1,000	1,000	1,00	1,00
10...	1,015	1,015	1,016	1,02	1,02
20...	1,064	1,064	1,065	1,06	1,06
30...	1,155	1,155	1,156	1,15	1,15
40...	1,305	1,305	1,306	1,30	1,30
50...	1,556	1,556	1,555	1,54	1,55
60...	2,000	1,990	1,995	1,96	2,00
70...	2,924	2,900	2,902	2,80	2,91
75...	3,864	3,805	3,809	3,58	3,82
80...	5,76	5,56	5,57	4,92	5,62
85...	11,47	10,20	10,22	7,51	10,48
86...	14,3	12,1	12,2	8,3	12,6
87...	19,1	14,9	14,9	9,2	15,5
88...	28,7	19,0	18,9	10,2	19,9
89...	57,3	25,8	25,1	11,4	26,2
90...	∞	35,5	35,5	12,7	35,5

On voit que jusque vers 75 degrés les nombres donnés par la loi de la sécante diffèrent peu des résultats déduits des formules de Bouguer et de Laplace. La formule de Lambert donne au contraire des résultats très-inexacts au dessus de 60 degrés, du moins avec $r = 80$.

Pouillet admit que la radiation complexe du Soleil était traitée par l'atmosphère comme une radiation simple, de sorte que l'intensité de la radiation tout entière diminuait avec l'épaisseur suivant la loi de Bouguer,

$$I = Ap^{\varepsilon},$$

les valeurs de ε pour les diverses hauteurs du Soleil étant données par la formule de Lambert. Les observations de

Pouillet vérifient en effet cette formule; ainsi, le 11 mai 1838, on avait :

Heures.	ε.	θ observés.	θ calculés.	Différences.
11^h.....	1,193	5,05	5,06	— 0,01
Midi.....	1,164	5,10	5,10	0
1^h......	1,193	5,05	5,06	— 0,01
2^h......	1,288	4,85	4,95	— 0,10
3^h......	1,473	4,70	4,73	— 0,03
4^h......	1,812	4,20	4,37	— 0,17
5^h......	2,465	3,65	3,67	— 0,02
6^h......	3,943	2,70	2,64	+ 0,06

Les excès observés θ, multipliés par 0,2624, donnent la chaleur reçue en une minute sur 1 centimètre carré, c'est-à-dire l'intensité I. En représentant cette intensité I par la formule

$$I = 1,7633 . 0,789^{\varepsilon},$$

on a

$$\theta = 6^{\circ},72 . 0,789^{\varepsilon}.$$

C'est à l'aide de cette formule qu'ont été calculés les nombres de l'avant-dernière colonne : elle représente très-exactement, comme on le voit, les observations.

De la discussion d'un certain nombre de séries obtenues dans les plus belles journées de 1837 et 1838, Pouillet avait conclu que la *constante solaire* A est une constante absolue, tandis que le coefficient de transparence p, constant pendant une même journée, varie au contraire d'un jour à l'autre :

		p.
1837.	28 juin..................	0,724
	27 juillet................	0,759
	22 septembre	0,778
1838.	4 mai..................	0,756
	11 mai..................	0,789

En prenant pour ε les valeurs exactes déduites de la formule de Bouguer, p serait un peu plus fort.

Les nombres donnés par Pouillet comme *observés* sont probablement déduits des observations directes par interpolation ou à l'aide d'une courbe, ce qui expliquerait la symétrie parfaite qu'ils présentent de part et d'autre du midi et la constance absolue de p de 11 heures du matin à 6 heures du soir, deux circonstances presque impossibles à rencontrer dans nos climats. Quant à la valeur de la constante solaire, 1,763, bien qu'Herschel ait trouvé à peu près le même nombre à la même époque au cap de Bonne-Espérance avec son actinomètre ([1]), elle est certainement trop faible.

En appliquant également la formule de Bouguer à l'ensemble de ses mesures au sommet du Faulhorn en septembre et octobre 1833, Kæmtz trouva une valeur plus forte de la constante solaire A et au contraire une transparence moindre. Le tableau suivant résume les observations de Kæmtz, réduites par M. Radau en unités de chaleur :

Distance zénithale.	Épaisseur.	I.
43°,2......	1,07	1u,454
40	1,14	1,439
35	1,27	1,388
30	1,43	1,281
25	1,72	1,124
20	2,12	0,918

Ces nombres sont assez bien représentés par

$$I = 2^{u},28\left(\frac{2}{3}\right)^{\varepsilon}.$$

([1]) Herschel évaluait la radiation en *actines*, c'est-à-dire par l'épaisseur en millièmes de millimètre de glace fondue pendant 1 minute : 1 actine $= 0^{u},00727$ par centimètre carré; et il concluait de ces mesures A $= 272$ actines.

Forbes a adopté pour le calcul des intensités une formule à deux termes, analogue à celle que Biot employait pour calculer les expériences de Melloni sur la chaleur rayonnante. Ainsi, les observations relevées le 25 septembre 1832 simultanément par Forbes à Brienz et par Kæmtz au sommet du Faulhorn sont résumées [1] par la formule

$$I = 0,587 + 2,233\,(0,412)^{\epsilon},$$

qui donne pour l'intensité aux limites de l'atmosphère $2^{u},82$ et pour l'intensité de la radiation transmise verticalement jusqu'au niveau de la mer $1^{u},51$: l'atmosphère laisserait donc passer seulement les $0^{u},53$ de la radiation incidente quand le Soleil est au zénith. Mais tous ces nombres sont fort douteux.

Un résultat étrange des observations, c'est que la même masse d'air, sèche au sommet du Faulhorn ou humide à Brienz, produirait exactement la même absorption dans les deux cas. L'influence de la vapeur d'eau n'a cependant pas échappé complétement à Forbes, qui trouve une certaine ressemblance entre la courbe d'absorption par la couche d'air comprise entre le sommet et le pied de la montagne et la courbe d'humidité relative. Il est démontré aujourd'hui que ce n'est pas l'humidité relative, mais bien la quantité absolue de vapeur d'eau contenue dans l'eau, qui règle l'absorption.

Quant à l'emploi d'une formule à deux termes, il est généralement préférable à celui de la formule de Pouillet. M. Radau a trouvé que l'on pouvait le plus souvent prendre

$$I = A_l + A_0 \left(\frac{2}{3}\right)^{\epsilon},$$

A_l étant la chaleur lumineuse très-peu absorbable et A_0

(1) Je donne l'intensité en unités de chaleur d'après M. Radau; Forbes avait exprimé ses résultats en actines.

la chaleur obscure pour laquelle le coefficient de transparence serait seulement $\frac{2}{3}$.

Voici, par exemple, la série de Pouillet (11 mai 1838) ainsi calculée d'après la formule

$$I = 0,447 + 1,425 \left(\frac{2}{3}\right)^{\varepsilon},$$

les valeurs actuelles de ε étant les valeurs exactes empruntées au Mémoire de M. Crova ([1]) :

Heures.	ε.	I observées.	I calculées.	Différences.
11h	1,193	1,325	1,325	0,000
Midi....	1,164	1,338	1,336	+ 0,002
1h	1,193	1,325	1,325	0,000
2h	1,29	1,273	1,292	− 0,019
3h	1,47	1,233	1,231	+ 0,002
4h	1,90	1,102	1,107	− 0,005
5h	2,58	0,958	0,948	+ 0,010
6h	4,20	0,708	0,707	+ 0,001

D'après cette formule, l'intensité à la limite de l'atmosphère est 1,872, l'intensité de la radiation transmise verticalement est 1,397 : l'atmosphère laisserait donc passer les 0,746 de la radiation incidente, le Soleil étant au zénith.

En calculant de même les autres séries de Pouillet, M. Radau trouve :

		Constante solaire.	Transparence.
1837.	28 juin............	1,815	0,710
	27 juillet..........	1,872	0,721
	22 septembre.......	1,938	0,728
1838.	4 mai........ ...	1,872	0,721
	11 mai............	1,872	0,746

([1]) Crova, *Mesure de l'intensité des radiations solaires* (*Mémoires de l'Académie de Montpellier*, et Paris, Gauthier-Villars; 1876).

Les observations de Quetelet à Bruxelles se laissent aussi à peu près également bien représenter par la formule de Bouguer, adoptée par Quetelet, ou par la formule de Forbes : voici en effet, pour la série du 5 août 1842, les nombres calculés par M. Radau d'après la formule de Quetelet

$$I_1 = 1{,}83(0{,}64)^{\epsilon}$$

et d'après la formule à deux termes

$$I_2 = 0{,}23 + 1{,}33\left(\frac{2}{3}\right)^{\epsilon} :$$

ε.	I observées.	I_1.	Différences.	I_2.	Différences.
1,23	1,074	1,057	+0,017	1,038	+0,036
1,38	0,993	0,989	+0,004	0,990	+0,003
1,68	0,864	0,865	−0,001	0,903	−0,039
2,45	0,725	0,612	+0,113	0,722	+0,003
4,17	0,511	0,283	+0,228	0,476	+0,035
14,69	0,198	0,003	+0,195	0,233	−0,035

Les observations du P. Secchi, à Rome, lui ont donné une radiation vers midi à peu près la même en été et en hiver, quoiqu'un peu plus forte en été : le thermomètre de son actinomètre oscillait pendant l'hiver entre 11°,5 et 12 degrés, et pendant l'été entre 12°,5 et 14 degrés, à midi. Mais le même thermomètre marquait à peine 6 degrés en été sous l'action d'un Soleil haut de 27 à 30 degrés au-dessus de l'horizon, bien que cette hauteur soit précisément celle que le Soleil atteint au méridien à Rome pendant l'hiver. Quant à la cause même de cette différence, il ne pouvait y avoir aucun doute : l'excès en été est plus faible, à cause de l'abondance plus grande de la vapeur d'eau dans l'atmosphère.

M. Tyndall (1) venait en effet de montrer le pouvoir absorbant énorme de la vapeur d'eau pour la chaleur

(1) *Philosophical Transactions ;* 1862.

obscure. Si je n'ai pas à décrire ici ses belles recherches, je dois du moins constater le pas énorme qu'elles firent faire à la question qui nous occupe. Le véritable absorbant de la radiation solaire était désormais connu; il restait à en préciser le rôle.

Les mesures de M. Soret établirent que :

1° La radiation est, toutes choses égales d'ailleurs, plus forte par un temps sec que par un temps humide (fait déjà indiqué par Forbes);

2° A Genève, comme à Rome, la radiation est plus intense en hiver qu'en été *pour une même hauteur du Soleil au-dessus de l'horizon;*

3° Les intensités les plus considérables correspondent aux journées froides et sèches;

4° L'*intensité à midi,* un jour d'hiver, est parfois, à Genève, aussi forte qu'un jour d'été, la plus grande sécheresse de l'air compensant la moindre élévation du Soleil au-dessus de l'horizon.

Voici quelques mesures à l'appui de ces différentes propositions (les températures T sont les excès du thermomètre insolé sur le thermomètre de l'enceinte) :

	Dates.	Heures.	Conditions atmosphériques.	Températ. T maxima.
1867.	29 juin ..	Midi 18^m	Vent du Nord	15°,99
	10 juillet .	1^h 18^m	» » ..	16,31
1868.	4 février.	1^h 10^m	Tension de la vapeur 3^{mm}	15,39
	16 juin...	Midi 48^m	Fort vent du Nord	16,46
	2 juillet .	Midi 30^m	» »	16,41
1869.	4 mars..	Midi 2^m	Tension 4^{mm}; vent du N.	16,27
	25 juin...	Midi 46^m	Tension de la vapeur 9^{mm}; hâle.........	15,58
	5 juillet .	Midi 48^m	Tension de la vapeur 11^{mm}; hâle.......	15,54

M. Soret ne s'est pas contenté de mesurer ainsi l'in-

tensité relative de la radiation à diverses époques; il a aussi cherché à déterminer les variations que doit éprouver dans sa constitution le rayonnement complexe émané du Soleil en traversant notre atmosphère plus ou moins humide, plus ou moins chargée de poussières. A cet effet, comme nous l'avons déjà dit, il a mesuré chaque fois la proportion variable de la radiation actuelle que laissait passer une couche d'eau de 6 centimètres d'épaisseur. Il a trouvé que la transmissibilité de la radiation à travers cette couche d'eau était d'autant plus grande que l'air était plus humide; ce qui s'explique facilement, les radiations les plus absorbables par la vapeur d'eau étant alors en moindre proportion dans le faisceau qui tombe sur la cuve, et permet par là même d'apprécier la modification préalable due à l'atmosphère. M. Soret ajoute que cette transmissibilité est notablement plus forte au milieu du jour que près du lever ou du coucher du Soleil (1), que sur les montagnes la transmissibilité est peu différente de celle que l'on obtient dans la plaine (2); cela ne s'accorde pas trop avec ce qui précède ni avec les expériences de M. Desains sur le même sujet.

La complication apportée par la présence en quantité variable de la vapeur d'eau au sein de l'atmosphère ne laisse guère d'espoir de trouver dans la formule trop simple de Pouillet une représentation un peu exacte de la varia-

(1) Au sommet du Faulhorn, le 25 juillet 1868, il a trouvé :

h m	Transmissibilité.
7.30 soir	0,441
5 matin	0,506
6 »	0,584
10.30 »	0,608

(2) Au sommet du Breithorn (4170 mètres), la transmissibilité s'est montrée égale à 0,573, c'est-à-dire presque égale à la transmissibilité moyenne de Genève.

La transmissibilité maximum observée par M. Soret à Genève a été 0,642 (15 septembre 1869, temps très-clair, vent du sud).

tion de l'intensité avec l'épaisseur d'atmosphère traversée. Les résultats obtenus à Genève par M. Soret ne s'accordent pas avec cette formule : en prenant trois des plus belles journées, et calculant les constantes de la formule à l'aide des nombres observés, on trouve pour l'excès a, à la limite de l'atmosphère :

Le 11 juin 1867...............	17°,45
Le 17 août....................	26,04
Le 4 février 1868..............	20,44

On a en outre observé souvent dans la même journée des intensités de la radiation très-différentes le matin et le soir pour une même hauteur du Soleil au-dessus de l'horizon.

Au lieu de suivre la variation de l'intensité en un même lieu aux diverses heures d'un même jour, on peut aussi étudier la croissance de cette même intensité observée à la même heure en des stations de plus en plus élevées. Cette seconde manière de faire varier la masse d'air traversée ε a été très-employée par M. Soret. En opérant ainsi à différentes altitudes, il a reconnu que les couches inférieures de l'atmosphère sont plus absorbantes que les couches supérieures, et on le comprend facilement, puisque les parties basses de l'atmosphère contiennent plus de vapeur d'eau et plus de particules en suspension. En conséquence, M. Soret propose de remplacer la formule $I = Ap^{\varepsilon} = Ap^{H \text{ séc } z}$, H étant la pression atmosphérique au moment de l'observation, par

$$I = Ap^{H^2 \text{ séc } z}.$$

« Cette formule est évidemment empirique et n'exprime point une loi naturelle; on ne pourrait donc en conclure qu'avec la plus grande réserve la valeur de la radiation à la limite de l'atmosphère », quoiqu'elle représente géné-

ralement bien les observations relevées par M. Soret en 1867 à Genève, au Mont-Colombier (Jura) (1690 mètres), au glacier des Bossons (2600 mètres), aux grands Mulets (3050 mètres) et au Mont-Blanc (4810 mètres); et en 1869 à Lavey, à la Dent de Morcles (2980 mètres), au Görner-Grat (3040 mètres), au Théodule (3320 mètres) et au Breithorn (4170 mètres). Mais les deux séries donnent des valeurs différentes de l'excès à la limite de l'atmosphère : M. Soret a pris 21°,30 pour le calcul de la première et 20°,37 pour le calcul de la seconde. Il ne s'est d'ailleurs pas préoccupé de mesures absolues de la radiation. Quant à la transparence de l'atmosphère, elle serait mesurée avec sa formule par le facteur p^{760^2}, lequel a sensiblement pour valeur numérique 0,75.

M. Desains a principalement étudié l'action de la vapeur d'eau contenue dans l'air. Il a montré nettement que la transmissibilité des rayons solaires dans l'eau était d'autant plus grande qu'ils avaient été tamisés à travers une plus grande quantité de vapeur d'eau. Le 13 septembre 1869, MM. Desains et Branly opéraient simultanément à Lucerne et au Righi-Culm à $7^h 45^m$ du matin : le Soleil étant élevé de 20 degrés, la déviation du galvanomètre était de 27°,2 sur la montagne et de 22°,5 seulement au niveau du lac; mais, à la station inférieure, les rayons traversaient une couche d'eau de 8 millimètres d'épaisseur dans la proportion de 0,73, tandis que la radiation plus intense du sommet était réduite aux 0,68 de son intensité primitive par son passage à travers une égale couche d'eau. A midi, aux deux stations, la proportion des rayons transmis par l'eau fut moindre que le matin : l'atmosphère arrêtait donc préalablement moins de chaleur que dans la matinée. A Paris, comme à Lucerne, M. Desains a trouvé en général une transmissibilité plus grande le matin qu'à midi. Il a vu aussi, pour des épaisseurs atmosphériques très-sensiblement égales, cette transmissibilité des rayons

solaires varier de 0,55 à 0,77 : de telles variations sont supérieures à celles qu'on obtient en interposant sur le trajet des rayons une couche d'eau de 1 centimètre d'épaisseur.

En comparant son actinomètre thermo-électrique à un thermomètre à boule noire, M. Desains peut convertir ses observations galvanométriques en mesures absolues. C'est ainsi que, dans les années 1874 et 1875, il a obtenu les valeurs suivantes de la radiation à Paris, à midi :

		I.	Transmissibilité.
1874.	30 avril........	1,23	»
	5 juin........	1,10	0,66
	22 juin........	1,29	0,70
	4 juillet.......	1,16	0,71
	6 juillet.......	1,09	0,69
	24 août........	1,15	0,70
1875.	30 janvier.....	1,00	0,69
	18 avril........	1,16	0,66
	20 avril........	1,03	0,64
	25 avril........	1,22	0,63

Les observations du 25 avril 1875 forment une série très-régulière et très-symétrique :

Heures.	ε.	Effets thermométriques observés.	Effets thermométriques calculés.	Transmissibilité.
h m				
8.20	1,77	0,0233	0,0232	0,66
10.00	1,36	0,0262	0,0265	0,64
midi	1,23	0,0272	0,0275	0,63
3.43	1,77	0,0234	0,0232	0,67
4.15	2,19	0,0206	0,0204	0,68
4.55	2,70	0,0167	0,0170	0,70

à laquelle on peut appliquer la formule de Pouillet, car la constitution de l'atmosphère a certainement très-peu changé dans la journée, comme le montrent les mesures de

transmissibilité. Ainsi calculées, ces observations donnent

$$A = 1^{u},79, \quad p = 0,725.$$

Les déterminations de MM. Exner et Rœntgen à Strasbourg, le 29 juin 1873, forment également une série assez régulière, que l'on peut représenter par la formule

$$I = 1,763(0,75)^{\epsilon}.$$

Parmi les mesures actinométriques recueillies à Montsouris en 1873 et 1874, M. Marié-Davy choisit neuf observations auxquelles il applique aussi la formule de Bouguer, et il trouve $p = 0,875$. Ce nombre est certainement trop élevé; mais l'enveloppe de verre de l'actinomètre de Montsouris arrête en grande partie la chaleur obscure du rayonnement solaire et ne laisse guère arriver sur le thermomètre que les rayons pour lesquels l'atmosphère est le plus transparente, de sorte qu'avec cet appareil on mesure bien plutôt la transparence pour la lumière que la transparence pour la chaleur. M. Trépied a en effet obtenu par des mesures photométriques un coefficient peu différent de celui qu'adopte M. Marié-Davy. L'*Annuaire de l'Observatoire de Montsouris* publie chaque année, depuis 1875, des Tables actinométriques calculées d'après la formule de Bouguer, avec cette valeur $p = 0,875$ et A pris arbitrairement égal à 100.

Mais la formule de Bouguer doit-elle être conservée? D'une part, dans un ensemble de recherches, on ne trouve jamais que de très-rares journées pour lesquelles la série entière des observations soit représentée par la formule : Pouillet n'en cite que quatre ou cinq, M. Soret n'en trouve qu'une (série du Théodule, 21 juillet 1869), M. Desains deux ou trois en plusieurs années; j'ai été moi-même encore moins heureux à Grenoble, où je n'ai pas rencontré une seule série (sur 150 environ) qui présentât un accord complet; M. Rossetti n'a pas mieux réussi

à Padoue [1]. D'autre part, si l'on calcule les constantes de la formule à l'aide d'observations se rapportant aux plus belles journées, on obtient pour A des valeurs extrêmement différentes d'un jour à l'autre. La cause principale pour laquelle la formule de Bouguer ne traduit qu'imparfaitement les observations, c'est qu'elle ne tient pas compte des changements qui se produisent normalement dans la diathermanéité de l'atmosphère par suite de la présence en quantité variable de cet absorbant énergique, la vapeur d'eau. Mais, si la formule s'éloigne ainsi de la réalité, elle fournit cependant le type d'après lequel on doit chercher à représenter les faits, en tenant compte autant que possible de la complication du phénomène.

Remarquons d'abord qu'une constante ne représente pas exactement la hauteur verticale de la colonne d'air au moment de l'observation, car le poids de cette colonne est variable et proportionnel à la pression atmosphérique H. Au lieu donc de mesurer la masse d'air que traversent les rayons par l'épaisseur ε déduite des calculs de Bouguer ou de Laplace, il m'a semblé préférable de prendre pour cette épaisseur, à l'exemple de M. Soret,

$$e = \frac{H}{760}\varepsilon.$$

Nous avons même vu que M. Soret avait finalement adopté $H^2 \sec z$ comme mesure de l'épaisseur pour les distances zénithales peu considérables. Cette expression $H^2 \sec z$ lui avait paru représenter beaucoup mieux les observations, et l'on comprend qu'il en soit généralement ainsi, la décroissance rapide de la vapeur d'eau

---

[1] En général, A diminue et p augmente à mesure que l'épaisseur s'accroît. M. Rossetti trouve que ses mesures satisfont assez bien à la relation

$$A = \alpha - \beta\varepsilon,$$

où α *serait* la vraie valeur de la constante solaire.

dans les régions supérieures amenant, lorsqu'on s'élève, une diminution de l'absorption très-supérieure à celle qu'entraînerait le seul changement de densité de l'air. Il n'y a là toutefois qu'une représentation imparfaite de l'action de la vapeur d'eau, la proportion de ce fluide dans l'air n'étant pas ainsi liée à la pression barométrique que l'on puisse espérer en traduire l'effet par un simple changement dans l'exposant de la pression.

Un grand nombre d'observations, et surtout d'*observations simultanées* à des altitudes différentes, m'ont conduit à la formule suivante, dans laquelle l'absorption produite par la vapeur d'eau s'ajoute à l'action de l'air lui-même, à l'aide d'un terme de même forme que celui généralement adopté pour l'air,

$$I = Ap^{\frac{H + (Z - z)Kf}{760}\varepsilon},$$

où

A, p et K sont des constantes absolues;
H la pression barométrique;
Z la hauteur de la couche d'air à partir de laquelle il n'y a plus de vapeur sensible;
z la hauteur du point où l'on se trouve actuellement;
f la tension moyenne de la vapeur d'eau dans la colonne d'air de hauteur $Z - z$;
ε la masse d'air traversée par les rayons.

Cette formule peut se justifier comme il suit :

Si l'air sec agissait seul, à la pression $H - f$, il produirait une absorption réglée par la formule

$$(1) \qquad I_1 = Ap_1^{\frac{H-f}{760}\varepsilon}.$$

Mais à l'action de l'air se superpose celle de la vapeur d'eau, et, bien que ces deux actions soient simultanées, on peut les séparer et supposer que le rayonnement, af-

faibli déjà par son passage à travers l'air sec, va traverser maintenant une colonne de vapeur à la tension f et de hauteur $Z - z$.

La masse d'air sec traversée ayant été estimée par la hauteur $H - f$ de la colonne de mercure qui ferait équilibre à cet air, évaluons de même la masse de vapeur interposée : la hauteur de la colonne de mercure, en millimètres, faisant équilibre à cette masse de vapeur est

$$1000\,(Z - z)\frac{f}{760}\,0,622\,\frac{0,001293}{13,59},$$

ou

$$m\,(Z - z)f,$$

en posant

$$1000\,\frac{1}{760}\,0,622\,\frac{0,001293}{13,59} = 0,00007787 = m\ (^1).$$

La radiation, déjà réduite à I_1, deviendra donc, en désignant par p_1 le coefficient de transparence de la vapeur

$$(2)\qquad I = I_1 p_1^{\frac{m(Z-z)f}{760}\varepsilon}$$

ou, en posant $p_1^m = p^{K_1}$,

$$(2\ bis)\qquad I = I_1 p^{\frac{K_1(Z-z)f}{760}\varepsilon}.$$

Éliminant I_1 entre (1) et (2 *bis*), et posant $K = K_1 - \frac{1}{Z - z}$ ou très-approximativement $K = K_1$, il nous vient

$$I = A p^{\frac{H + (Z-z)Kf}{760}\varepsilon},$$

formule qui se réduit à celle de Pouillet si H et f sont constants pendant toute la durée des observations.

La valeur de f est généralement inconnue. On peut ce-

---

(1) Remarquer que, m étant de la dimension L^{-1}, le produit $m\,(Z - z)f$ représente bien une longueur comme $(H - f)$.

pendant en obtenir une évaluation précise dans deux cas différents :

1° Lorsqu'on a plusieurs observations faites simultanément à des altitudes très-différentes;

2° Lorsque l'atmosphère est dans l'état d'équilibre parfait supposé par la méthode de Pouillet.

1° Comme type du premier cas, je reprendrai les observations relevées au sommet et à la base du Mont-Blanc le 16 août 1875. En même temps que je faisais au sommet les observations rapportées plus haut, M. Margottet procédait sur le glacier des Bossons aux mesures comparatives dont il avait bien voulu se charger. Nous fûmes favorisés par un temps exceptionnel, un ciel d'une sérénité parfaite, un air absolument calme au sommet comme à la base de la montagne. On trouva, à la même heure ($10^h 22^m$) :

	V + U observés.	Intensités observées.
	°	u
A la cime du Mont-Blanc (4810^m)...	6,552	2,392
Au glacier des Bossons (1200^m)...	5,540	2,022

D'autre part, on relevait :

	Baromètre.	Température de l'air.	Tension de la vapeur.
	mm	°	mm
Au sommet.......	430	1,0	0,91
Aux Bossons......	661	9,5	5,3

Ainsi, au sommet du Mont-Blanc, la tension de la vapeur était inférieure à 1 millimètre. On peut donc, sans crainte d'erreur sensible, faire telle hypothèse que l'on jugera convenable sur le décroissement de la tension à partir de ce point jusqu'à la couche limite. J'ai supposé un décroissement régulier, de la cime à une hauteur double de celle du Mont-Blanc; au delà, les observations aérostatiques permettent de regarder l'air comme absolument sec. La vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère au-dessus du

Mont-Blanc est donc mesurée par le poids de vapeur existant dans une couche de 4 kilomètres environ de hauteur, sous une tension égale à la moitié ($0^{mm},45$) de la faible force élastique observée au sommet. D'autre part, le calme absolu de l'atmosphère ainsi que l'heure des observations, assez avancée pour que l'on n'eût pas à craindre les mouvements d'air plus ou moins humide signalés par Forbes sur les flancs des montagnes, permettaient d'attribuer à la colonne d'air de 3610 mètres de hauteur, s'étendant du sommet au pied de la montagne, comme tension moyenne $3^{mm},10$, moyenne arithmétique des tensions $0^{mm},9$ et $5^{mm},3$ observées aux deux extrémités [1]. Le poids total de vapeur traversé par les rayons des limites de l'atmosphère aux Bossons est la somme des poids de vapeur contenus dans les deux colonnes superposées de hauteur et de tension moyenne connues. Ce poids est dé-

---

[1] M. Radau préférerait que l'on calculât les tensions d'après la loi d'un décroissement logarithmique, analogue au décroissement logarithmique de la pression avec la hauteur. De cette loi il déduit $2^{mm},26$ pour la tension aux Grands-Mulets (à mi-chemin entre les Bossons et le sommet), le 16 août, à l'heure des observations; le décroissement proportionnel à la hauteur me donne $3^{mm},07$. La tension de la vapeur aux Grands-Mulets a été relevée par moi le 15 à $4^h 20^m$ du soir (elle était $4^{mm},11$) et le 17 à $10^h 45^m$ (elle était $4^{mm},04$). Le 17, l'air était, sur toute la montagne, plus humide que la veille; la radiation avait baissé. Le 15, au contraire, une splendide soirée nous annonçait la magnifique journée du lendemain; or, d'après les observations très-concordantes de Kæmtz sur le Righi et sur le Faulhorn, et de Bravais et Martins sur le Faulhorn, la tension absolue de la vapeur d'eau à ces altitudes présente vers 4 heures du soir son maximum, lequel est en moyenne les $\frac{5}{4}$ de la tension à 10 heures du matin; déduite de la tension du 15 d'après cette règle, la tension à 10 heures du matin, le 16, aux Grands-Mulets, devait être $3^{mm},09$. Mon estimation de $3^{mm},07$ doit donc être bien voisine de la vérité. En l'absence de toute autre donnée, la moyenne arithmétique entre deux nombres peu différents (le seul cas utile à considérer ici) sera toujours la plus probable. La loi du décroissement logarithmique n'est admissible qu'après une série de beaux jours et de calme permettant à l'équilibre théorique de s'établir; je l'ai vérifiée, en effet, dans ces conditions (observations de Laghouat). Mais cet état statique doit être singulièrement rare dans nos contrées.

terminé ainsi avec une très-grande approximation, les tensions observées étant toutes très-faibles. Toutes les constantes de la formule sont dès lors fixées, et l'on a [1]

$$A = 2^{u},540, \quad p = 0,946, \quad K = 0,148.$$

La constante solaire, c'est-à-dire la quantité de chaleur tombant pendant une minute sur 1 centimètre carré à la limite de l'atmosphère est donc

$$A = 2^{u},540,$$

l'unité de chaleur étant rapportée au gramme et au degré centigrade.

Cette valeur de A, très-supérieure à celle qu'avait donnée Pouillet, équivaut à 349 actines. En unités C. G. S. on aurait $A = 0,0423$.

Si à l'aide de la formule (A) nous calculons I pour les Grands-Mulets et pour la cote de Paris, au moment auquel se rapportent nos observations de la cime, nous pourrons dresser le Tableau suivant pour le 16 août 1875, à $10^h 22^m$ du matin.

---

(1) Ces coefficients ont été en réalité déterminés, non par cette seule observation (à laquelle ils conviennent exactement), mais par un ensemble de mesures à différentes hauteurs, effectuées pour la plupart aux environs de Grenoble, entre Seyssinet (213 mètres) et le Moucherotte (1906 mètres) (*voir* mon *Mémoire sur la température moyenne de la surface du Soleil*); on n'a besoin alors de connaître que la tension moyenne f dans la colonne de hauteur $z' - z$ comprise entre les deux stations, et cette tension moyenne est toujours facile à obtenir exactement lorsque le temps est beau et calme. On relevait pendant toutes les observations les tensions de la vapeur aux deux stations extrêmes, et l'on prenait en outre les tensions à une station moyenne, Saint-Nizier (1171 mètres), à la montée et à la descente : on pouvait alors calculer f à une époque quelconque avec toute certitude. Ajoutons qu'en faisant varier l'ouverture d'admission on avait soin, à chaque mesure de la radiation, d'éliminer le rayonnement de la partie du ciel voisine du Soleil, de façon à noter la radiation solaire seule.

	Altitude.	Hε.	K(Z − z)fε.	I.	$\frac{I}{A}$.
	m			u	
Limite de l'atmosphère.	»	0,0	0,0	2,540	1,0
Cime du Mont-Blanc...	4810	541,8	309,3	2,392	0,94
Grands-Mulets	3050	672,2	964,8	2,262	0,89
Glacier des Bossons....	1200	832,9	2393,3	2,022	0,79
Cote de Paris.........	60	956,0	4481,0	1,745	0,68

$H\varepsilon$ est l'influence de l'air, $K(Z-z)f\varepsilon$ l'influence de la vapeur d'eau. On voit combien ce dernier effet est considérable et quelle perte il en résulte dans les basses régions pour la quantité de chaleur reçue en une minute I : un point situé au niveau de Paris ne recevait à cette heure que les 0,68 de la chaleur incidente, et sur la part de chaleur absorbée les $\frac{5}{6}$ étaient retenus par la vapeur d'eau. La transparence de l'atmosphère *suivant la verticale* était donc 0,74 et l'absorption par la vapeur cinq fois l'absorption par l'air. D'après M. Tyndall, avec les nombres ci-dessus, l'effet de la vapeur serait à peu près vingt fois celui de l'air. Des mêmes données, M. Radau conclut au contraire, dans son hypothèse, à une absorption à peine double de celle de l'air. J'ai dit plus haut comment l'hypothèse, très-rationnelle d'ailleurs, de M. Radau ne me paraissait pas confirmée par les faits le jour des observations que nous examinons. Quant à la valeur numérique de l'absorption par la vapeur d'eau, telle que l'a établie M. Tyndall, je ne veux point ici rappeler les discussions dont elle a été l'objet; mais il me semble que des mesures de laboratoire atteindront difficilement la précision que l'on peut espérer d'observations faites sur des colonnes d'air de plusieurs kilomètres de hauteur, au milieu d'une atmosphère absolument calme, et dans des conditions de pression, de température et d'état hygrométrique parfaitement déterminées.

Si nous nous reportons à l'équation définissant K,

$$p_1^m = p^K,$$

où $m = 0{,}0000787$, et si nous y mettons pour K la valeur

0,148 que nous venons de trouver, nous en tirons

$$\log p_1 = 1900 \log p .$$

Si, d'ailleurs, nous appelons, selon l'usage, *coefficient d'absorption* d'un corps le facteur constant a défini par la relation

$$dI = -aI\rho de,$$

dans laquelle dI indique la perte d'intensité éprouvée par la radiation I traversant une couche de densité ρ et d'épaisseur de, nous avons évidemment

$$a = -\log p,$$

et la relation numérique écrite plus haut signifie que *le coefficient d'absorption de la vapeur d'eau égale* 1900 *fois le coefficient d'absorption de l'air.*

2° L'invariabilité des conditions météorologiques de l'atmosphère pendant plusieurs heures étant la condition absolue de la méthode de Pouillet, je prendrai comme type du second cas les observations que j'ai relevées à Laghouat (Algérie) les 12 et 13 juillet 1877 [1]. Les nombres suivants définissent nettement les conditions atmosphériques dans la matinée du 12 et l'après-midi du 13 juillet 1877.

JOURS ET HEURES des observations.	BAROMÈTRE réduit à zéro.	TEMPÉRATURE de l'air.	TEMPÉRATURE du thermomètre dans le vide. Blanc.	TEMPÉRATURE du thermomètre dans le vide. Noir.	ÉTAT hygrométrique.	TENSION de la vapeur.
h m		o	o	o		mm
12 juill., 7.00 mat...	701,7	28,0	"	"	0,36	10
» 8.40 » ...	"	31,8	43,0	60,0	0,31	11
» 9.10 » ...	701,4	33,8	44,8	62,0	0,25	10
» 10.50 » ...	"	39,2	49,4	67,0	0,21	11
» midi 15 soir...	700,4	39,7	51,5	69,2	0,18	10
13 juill., 3.22 » ...	700,1	41,0	"	"	0,17	10
» 7.00 » ...	700,2	37,0	"	"	0,21	10

[1] Une autre série relevée dans la même campagne, au Tagvaït (Aurès), conduirait aux mêmes conclusions.

Il en résulte ce fait bien remarquable que la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air au niveau du sol est la même aux diverses heures de la journée. Cette constance, qui a persisté pendant tout le temps que j'ai passé à Laghouat, n'a d'ailleurs rien de surprenant dans un pays aussi sec, sous un climat aussi *immobile,* et l'on y peut dès lors logiquement compter sur cette permanence des conditions atmosphériques sans laquelle les mesures actinométriques *successives* échappent à tout calcul.

Le Tableau suivant résume les mesures actinométriques effectuées à Laghouat dans les mêmes journées (on a opéré comme au Mont-Blanc (*voir* p. 426); chaque mesure d'intensité I résulte donc d'un ensemble d'observations donnant deux à deux la valeur de la quantité constante $V + U = m\theta_0$) :

Jours et heures.		ε.	θ_0.	m.	$m\theta_0$.	$I = 0{,}365 m\theta_0$
	h m		o		o	u
12 juillet	7. 4 matin..	2,45	10,1	0,37	3,74	1,36
»	8.21 » ..	1,55	11,7	0,385	4,50	1,64
13 juillet	3.21 soir....	1,44	11,2	0,41	4,59	1,68
12 juillet	9.39 matin..	1,20	12,6	0,39	4,91	1,79
»	10.33 » ..	1,09	12,6	1,40	5,04	1,84
»	11.56 » ..	1,02	12,4	0,41	5,08	1,86

Ces observations se laissent presque également bien représenter par la formule de Pouillet ou par la formule de Forbes. On a, en effet :

ε.	I observées.	I_1.	Différences.	I_2.	Différences.
2,45	1,36	1,33	+0,03	1,37	−0,01
1,55	1,64	1,64	0,0	1,64	0,0
1,44	1,68	1,69	−0,01	1,68	0,0
1,20	1,79	1,79	0,0	1,78	+0,01
1,09	1,84	1,84	0,0	1,82	+0,02
1,02	1,86	1,87	−0,01	1,86	0,0

I_1 et I_2 étant calculées par les formules

$$I_1 = 2,40 . 0,79^{t}$$

et

$$I_2 = 0,75 + 1,67\left(\frac{2}{3}\right)$$ [1].

La possibilité d'obtenir ainsi une représentation analytique exacte des faits prouve que l'hypothèse fondamentale d'une permanence absolue dans les conditions atmosphériques s'est trouvée presque complétement réalisée à Laghouat; on peut donc de l'une ou de l'autre des formules adoptées tirer la valeur de la radiation à la limite de l'atmosphère, c'est-à-dire l'intensité vraie A de la chaleur solaire. Les deux formules donnent des nombres, 2,40 et 2,42, presque identiques, et très-voisins tous deux de celui de 2,54 que nous avons obtenu à la cime du Mont-Blanc. Mais les différences mêmes entre les chiffres actuels et notre ancien résultat du Mont-Blanc sont importantes à noter : elles sont, en effet, toutes les deux de même sens et en faveur de la mesure au Mont-Blanc. Ainsi, lors même qu'elles sont relevées dans des circonstances exceptionnellement propices, où la méthode semble absolument inattaquable, les observations en plaine donnent encore pour la constante solaire un nombre un peu plus faible que les mesures en montagne.

---

(1) Il est très-remarquable que les coefficients de refroidissement sont égaux à $0,317\alpha^{t}$, α étant la constante de Dulong. On a, en effet :

t.	α^{t}.	m observées.	$0,317\alpha^{t}$.
20,8	1,173	0,370	0,372
23,4	1,197	0,385	0,380
34,5	1,303	0,410	0,413
27,0	1,230	0,390	0,390
29,6	1,255	0,400	0,398
33,7	1,295	0,410	0,410

Les valeurs de I observées sont donc représentées par

$$I = 0,365 . 0,317\alpha^{t} . \theta_0 .$$

Ce fait de la disparition de certaines radiations lorsqu'on opère en plaine constitue un argument puissant en faveur des observations en montagne, en même temps qu'il donne l'explication de la grandeur du nombre obtenu par moi au sommet du Mont-Blanc. Si, à cette hauteur, j'ai observé une intensité de la radiation très-supérieure à celle qu'avait constatée Pouillet et sensiblement plus grande encore que les intensités données depuis par d'autres physiciens, la raison n'en est pas dans quelques causes d'erreur inhérentes à mon actinomètre, mais bien dans une intégrité plus complète de la radiation solaire à ce niveau. En opérant à une hauteur où la masse d'air est réduite à moitié, où les poussières n'existent guère, où la tension de la vapeur d'eau est excessivement faible, je pouvais recueillir des radiations qui échappent en plaine, dans les conditions même les plus favorables [1].

Si maintenant nous cherchons à appliquer la formule (A) à ces observations de Laghouat, une hypothèse est nécessaire pour calculer f; cette hypothèse, indiquée par la longue stabilité des conditions atmosphériques propre au climat saharien, sera d'admettre ici la formule logarithmique correspondant à l'état d'équilibre. A Laghouat, la force élastique moyenne était $10^{mm},3$; au delà de 10000 mètres la tension était évidemment négligeable : la tension moyenne f dans cette longue colonne de 10 kilomètres de hauteur était donc 1,86. La formule (A) donne alors pour le coefficient de transparence 0,791, c'est-à-dire le nombre même que nous avons trouvé en cherchant à représenter les résultats de l'observation par la formule de Pouillet.

---

[1] L'extinction des radiations les moins réfrangibles par les grandes épaisseurs apparaît d'ailleurs nettement sur les nombres successifs d'une même journée : la valeur de A, calculée par les deux premières observations de Laghouat seules, c'est-à-dire pour une épaisseur $\varepsilon = 2$, serait 2,27, tandis que l'ensemble des mesures donne 2,41.

Mais, en général, on ne connaîtra pas f; ce sera, au contraire, la formule (A) qui permettra de calculer cette tension moyenne, ou, plus exactement, de calculer le poids de vapeur contenu dans l'air, de la limite de l'atmosphère au point où l'on se trouve.

Si, en effet, on mesure l'intensité i de la radiation à un instant donné, si on calcule l'intensité I [1] que l'on observerait au même moment dans un air parfaitement sec, laquelle *intensité disponible* est égale à

$$I = 2,54\,(0,946)^{\frac{H\varepsilon}{760}},$$

la différence des logarithmes de I et de i,

$$\log I - \log i = -\frac{K(Z-z)f\varepsilon}{760}\log p,$$

sera proportionnelle à $(Z - z)f\varepsilon$, proportionnelle par conséquent au poids de la vapeur traversée par les rayons. Ce poids de vapeur équivaut à une couche d'eau liquide dont l'épaisseur E, en centimètres, serait, d'après notre formule,

$$E = 22,5\,(\log I - \log i) \quad [2].$$

Si le Soleil était au zénith, ses rayons traverseraient au même instant une masse de vapeur correspondant à une épaisseur d'eau

$$e = \frac{22,5}{\varepsilon}(\log I - \log i).$$

(1) Voir, à la fin du Rapport, les Tables donnant I et log I pour les diverses valeurs de ε, sous les pressions 760, 750, 740, 730 et 720 millimètres.

(2) J'ai entrepris des expériences directes pour vérifier le coefficient numérique 22,5 entrant dans cette formule et pour déterminer, d'autre part, celui qui conviendrait aux mesures de transmissibilité.

Telle sera la mesure (¹) de la quantité de vapeur contenue dans l'air à un instant donné.

Il est à remarquer que ni la valeur en eau M de la boule du thermomètre ni la section S de cette boule n'interviennent ici : e ne dépend que du rapport $\frac{I}{i}$ et peut se déterminer par conséquent avec un actinomètre dont on ne connaît pas la constante $\frac{M}{S}$, nécessaire pour obtenir des mesures absolues.

Outre les mesures dans les Alpes et en Algérie, j'ai fait encore de nombreuses observations de la radiation à Grenoble. J'ai trouvé, en général, la radiation différente le matin et le soir pour une même hauteur du Soleil au-dessus de l'horizon, et le maximum arrivant avant midi. Si l'intensité de la radiation à midi varie beaucoup d'un jour à l'autre, les moyennes mensuelles diffèrent peu entre elles ; il y a toutefois un léger accroissement en été, comme le montre le Tableau suivant, qui renferme les excès bruts accusés dans mon actinomètre par le thermomètre Baudin 4804 (diamètre $9^{mm},2$) ou le thermomètre Fastré 880 (équivalent), à midi de chacun des jours inscrits, lesquels furent tous des jours de beau temps.

(¹) Les formules exactes sont

$$E = \frac{22,5}{1+\alpha t}(\log I - \log i),$$

$$e = \frac{22,5}{(1+\alpha t)\varepsilon}(\log I - \log i).$$

Bien que le facteur $\frac{1}{1+\alpha t}$ ne modifie pas beaucoup les résultats, on devra cependant l'introduire toutes les fois que la température moyenne de la vapeur t pourra être approximativement connue. Il sera particulièrement nécessaire de déterminer t et d'en tenir compte dans les mesures de la quantité de vapeur contenue entre deux stations, entre le sommet et le pied d'une montagne par exemple. Pour des colonnes illimitées, t diffère toujours peu de zéro et les formules du texte sont généralement suffisantes.

			Moyennes.
1874.	8 mars	11,2	11,1
	9 »	11,2	
	14 »	10,4	
	17 »	11,2	
	18 »	11,5	
	22 »	11,0	
	25 avril	11,0	10,8
	29 »	10,8	
	30 »	10,6	
	4 mai	11,0	11,1
	5 »	10,6	
	6 »	10,9	
	20 »	11,5	
	21 »	11,5	
	11 juin	11,7	11,1
	20 »	10,8	
	21 »	11,1	
	23 »	10,9	
	10 juillet	11,5	11,9
	27 »	12,3	
	7 août	12,3	11,7
	11 »	12,2	
	17 »	11,3	
	24 »	12,3	
	26 »	11,0	
	27 »	10,8	
	5 septembre	12,3	
1875.	27 janvier	10,9	11,2
	28 »	11,5	
	1 février	11,5	11,7
	2 »	11,8	
	11 »	11,9	

Tous ces résultats sont d'accord avec ce qu'ont trouvé le P. Secchi à Rome et M. Soret à Genève.

J'ai montré, en outre, que dans un actinomètre l'excès

thermométrique dépend de la température de l'enceinte et que, pour les températures ordinaires de l'atmosphère, les variations de l'excès sont proportionnelles aux variations de la température de l'enceinte, ce qui permet de ramener facilement tous les excès à une même température zéro de l'enceinte.

M. Crova a cherché particulièrement à tracer les courbes horaires des intensités de la radiation. Comme M. Soret et comme moi-même, il a trouvé ces courbes en général dissymétriques et présentant leur maximum avant midi. La plus régulière fut celle du 4 janvier 1876 : les observations de cette journée sont résumées dans le Tableau suivant, où l'on a mis en regard des intensités I observées et les intensités I_1 et I_2 calculées par M. Radau, l'une d'après la formule de Pouillet

$$I_1 = 1,694(0,887)^\varepsilon,$$

l'autre d'après la formule de Forbes

$$I_2 = 0,718 + 1,525\left(\frac{2}{3}\right)^\varepsilon.$$

ε.	I observées.	I_1.	Différences.	I_2.	Différences.
2,50	1,279	1,255	+0,024	1,271	+0,008
2,75	1,220	1,218	+0,002	1,218	+0,002
3,00	1,161	1,182	−0,021	1,170	−0,009
4,00	1,026	1,049	−0,023	1,019	+0,007
4,60	0,950	0,976	−0,026	0,954	−0,004
5,40	0,891	0,887	+0,004	0,889	+0,002
6,10	0,843	0,815	+0,028	0,846	−0,003

Ce n'est ni l'une ni l'autre de ces deux formules qu'a employée M. Crova. Il propose une formule plus compliquée,

$$I = \frac{A}{(1 + a\varepsilon)^b},$$

qui ne paraît pas présenter de grands avantages. Cette formule lui donne pour la constante solaire, le 4 janvier 1876,

2,323, nombre peu différent de 2,243, que fournit la formule de Forbes avec une meilleure représentation des observations. D'après la formule de Forbes, l'intensité de la radiation transmise aurait été en ce jour 1,735, ce qui donne pour la transparence de l'air 0,77.

Les différentes valeurs de A trouvées par M. Crova ne sont pas très-concordantes : cependant M. Crova conclut de ses observations que la constante solaire est certainement supérieure à 2.

M. Crova a fait, en outre, de nombreuses mesures de la radiation à Montpellier et aux environs à diverses époques de l'année. Il en déduit une certaine analogie entre les variations annuelles et les variations diurnes : la courbe des variations diurnes n'est pas symétrique par rapport au midi vrai et présente un maximum avant ce moment; de même la courbe des variations annuelles offre un maximum avant le solstice d'été. Les plus fortes intensités s'observent de la fin de mars au commencement de mai ; la radiation diminue beaucoup en été : c'est là assurément une conséquence du climat maritime de Montpellier (M. Crova opère tantôt à Montpellier, tantôt à Palavas, sur le bord même de la mer). Voici quelques-uns des nombres observés en 1875, à midi vrai :

	ε.	I.
		u
8 janvier	2,76	1,09
6 février	2,15	1,13
29 mars	1,30	1,30
15 avril	1,22	1,34
5 mai	1,13	1,51
8 mai	1,12	1,25
10 juillet	1,09	1,28
4 septembre	1,25	1,17
5 octobre	1,58	1,27
16 novembre	2,40	1,15
9 décembre	2,80	1,24

La chaleur reçue normalement sur 1 centimètre carré a été :

Le 4 janvier 1876.

Du lever du Soleil à midi...........	264
De midi au coucher..............	271
Total........	535

Le 11 juillet 1876.

Du lever du Soleil à midi..........	451
De midi au coucher................	425
Total.........	876

la chaleur totale du 4 janvier est les 0,61 de la chaleur totale du 11 juillet.

M. Crova a également effectué des mesures de transmissibilité : le 11 juillet 1878 il a fait une série d'observations à Palavas toute la journée. La transmissibilité a très-peu changé : minimum à $5^h 7^m$ du matin et représentée alors par 0,66, elle a été à peu près constante et égale à 0,70 pendant la plus grande partie de la journée; elle a seulement un peu augmenté vers le soir et est devenue 0,76 à $5^h 33^m$. L'épaisseur atmosphérique ayant pendant ce temps varié dans le rapport de 1 à 9, cette constance de la transmissibilité présente avec les observations de M. Desains à Lucerne et à Paris un désaccord qui est peut-être uniquement dû à la situation particulière de Palavas.

Enfin, M. Crova, comme Forbes, a étudié l'influence de l'état hygrométrique sur l'intensité de la radiation et n'a trouvé aucune relation bien nette entre ces quantités : ce n'est pas en effet l'état hygrométrique, mais la tension de la vapeur qu'il faut considérer, et encore la tension de la vapeur au niveau du sol ne définit-elle pas en général le véritable élément à considérer, savoir la quantité de vapeur contenue dans l'air depuis la surface de la Terre jusqu'aux limites de l'atmosphère.

Il me reste encore à indiquer les résultats des mesures par lesquelles on a voulu déterminer l'effet chimique des rayons solaires.

En considérant d'abord les rayons directs du Soleil, et en appliquant la formule de Bouguer à trois séries d'observations exécutées le 3 août 1857, le 14 septembre 1858 et le 15 septembre de la même année, MM. Bunsen et Roscoë ont trouvé, pour l'intensité de ces rayons,

$$I = A(0,435)^{\text{séc}\,z}.$$

La transparence de l'air pour les rayons chimiques est donc beaucoup moindre que la transparence pour les rayons calorifiques.

L'intensité des rayons solaires n'est pas ce que mesure ordinairement l'actinomètre chimique; ce qu'il donne immédiatement, c'est la somme des effets dus aux rayons solaires et à la lumière diffuse. Cette somme, pour une surface normale aux rayons, est exprimée assez exactement par une formule semblable

$$I + C = A'(0,516)^{\text{séc}\,z}.$$

Ajoutons que l'éclat chimique du Soleil, comme son éclat lumineux et son éclat calorifique, est plus grand au centre que vers les bords : MM. Bunsen et Roscoë ont trouvé les rayons centraux quatre fois environ plus intenses que les rayons marginaux.

M. Roscoë a fait, à partir de 1861, une longue série d'expériences avec l'actinomètre photographique sur le toit du collége Owen, à Manchester. Les courbes diurnes montrent que l'activité chimique de la lumière suit en général la même marche que la sérénité du ciel : le moindre hâle diminue l'intensité. Au contraire, de petits nuages blancs au zénith l'augmentent souvent beaucoup, en réfléchissant vers la Terre la lumière diffusée du côté des espaces célestes.

Un ensemble de mesures comparatives, entreprises en 1866 par M. Roscoë à Manchester, M. Baker à Kew, M. Wolkoff au sommet du Kœnigstuhl (550 mètres) près Heidelberg et M. Thorpe à Parà, a donné, pour des hauteurs sensiblement égales du Soleil (l'intensité type est prise égale à 1000) :

	Soleil.	Ciel.	Soleil + Ciel.	$\frac{\text{Soleil}}{\text{Ciel}}$.
A Manchester.........	43	140	183	0,31
A Kew...............	150	162	312	0,93
Au Kœnigstuhl.......	263	174	437	1,51
A Lisbonne (¹)........	136	126	262	1,08
A Parà...............	222	501	723	0,44

A Manchester, l'atmosphère brumeuse et enfumée éteint une énorme proportion de la lumière, tandis qu'au Kœnigstuhl on domine déjà les couches les plus absorbantes. Sous les tropiques, la lumière renvoyée par le ciel est plus du double de celle venant directement du Soleil.

Si l'on essaye de traduire en formules les séries horaires relevées dans ces diverses localités, on voit que, partout, l'intensité chimique de la lumière peut se représenter par une fonction linéaire de la hauteur du Soleil jusque vers 65 degrés, mais qu'au delà la courbe s'incline rapidement.

D'après M. Marchand, la somme I + C est donnée par la formule parabolique

$$I + C = ah + bh^2,$$

h étant la hauteur en degrés du Soleil au-dessus de l'horizon. Mais il n'y a là qu'une expression empirique qu'on ne saurait appliquer hors des limites de l'observation et d'où l'on ne peut espérer tirer avec précision la loi même de l'absorption par l'atmosphère. M. Marchand estime l'absorption suivant la verticale à 0,74, ce qui donnerait pour la transparence 0,26 seulement.

(¹) Observations de M. Creswell, en 1867.

Ainsi, tandis que la transparence de l'atmosphère pour les rayons lumineux est voisine de 0,85 (Bouguer, Trépied), les rayons calorifiques ne sont déjà plus transmis suivant la verticale que dans la proportion de 0,75 en moyenne (Leslie, Pouillet, Soret, Desains, Violle, Crova), et 0,30 à 0,40 seulement des rayons chimiques (Bunsen et Roscoë, Marchand) arrivent au sol. Les expériences spectroscopiques de M. Janssen au Faulhorn ont montré, en effet, que, comme les rayons calorifiques et plus encore peut-être, les rayons chimiques sont très-fortement absorbés par la vapeur d'eau. Quant à la loi même de l'aborption, elle est certainement une dans tous les cas et sans doute représentée par la formule (A).

CONCLUSIONS.

Une *mesure exacte de la radiation solaire* est, en fait, une opération calorimétrique complète, qui ne pourra jamais être bien faite que dans les grands observatoires, par des personnes habituées aux expériences de précision. Mon *actinomètre absolu* paraît être l'instrument le plus simple et le plus précis que l'on puisse employer à ces mesures (*voir* p. 421).

La *mesure de la radiation totale* (chaleur du Soleil + chaleur réfléchie par l'atmosphère) est plus facilement abordable, parce qu'elle ne nécessite pas d'orientation spéciale de l'instrument. D'autre part, c'est cette radiation totale qui intéresse particulièrement la Météorologie et l'Agriculture. Il y a donc grand intérêt à l'observer dans toutes les stations météorologiques. Cette observation me semble très-facile au moyen des *boules conjuguées*, qui, installées à poste fixe, sont toujours prêtes et ne demandent chacune qu'une simple lecture de thermomètre (*voir* p. 407).

La quantité de chaleur qui tombe à la limite de l'atmo-

sphère sur 1 centimètre carré de surface normale aux rayons solaires est en une minute égale à $2^{u},54$, l'unité de chaleur étant rapportée au gramme et au degré centigrade.

La quantité qui arrive au sol sur la même surface normale aux rayons est repréentée, selon moi, par

$$\text{(A)} \qquad I = 2{,}54 . 0{,}946^{\frac{H + 0{,}148 (Z - z) f}{760} \varepsilon}.$$

Dans cette formule, le produit $(Z - z) f \varepsilon$ est proportionnel à la masse de vapeur traversée; de là le moyen de mesurer cette masse par l'affaiblissement qu'a subi la radiation dans son passage à travers l'atmosphère. Soient i la radiation observée en rase campagne, loin des poussières des villes, I la radiation disponible, définie par la relation

$$I = 2{,}54 . 0{,}946^{\frac{H}{760} \varepsilon},$$

qui conviendrait à un air parfaitement sec : la hauteur *en centimètres* de la couche d'eau équivalente à la masse de vapeur traversée par les rayons est

$$E = \frac{22{,}5}{1 + \alpha t} (\log I - \log i);$$

la quantité de vapeur contenue dans une colonne verticale indéfinie serait alors représentée par une couche d'eau d'épaisseur

$$e = \frac{22{,}5}{(1 + \alpha t) \varepsilon} (\log I - \log i).$$

La température moyenne de la vapeur est généralement inconnue et peu différente de zéro (dans une colonne illimitée), de sorte que le plus souvent on pourra prendre sans erreur sensible

$$E = 22{,}5 (\log I - \log i)$$

et

$$e = \frac{22{,}5}{\varepsilon} (\log I - \log i).$$

Les mesures de transmissibilité à travers l'eau peuvent ainsi fournir de précieux renseignements sur la quantité de vapeur contenue à chaque instant dans l'air. « Si, par exemple, dit M. Desains, à 2 heures du soir on trouve au rayonnement solaire une transmissibilité plus grande qu'elle n'était à 10 heures du matin, on en conclura un accroissement dans le poids des vapeurs atmosphériques traversées par les rayons, et si, à 10 heures du matin, on a pris la précaution d'observer, non pas seulement la transmissibilité du rayonnement solaire direct, mais aussi celle de ce rayonnement déjà transmis à travers plusieurs épaisseurs d'eau différentes, il sera facile d'évaluer en colonne liquide le surcroît de vapeur développée dans l'air de 10 heures du matin à 2 heures du soir. Tout au moins l'on saura l'épaisseur d'eau qui produit le même effet que la vapeur surajoutée. »

Enfin j'ai montré (p. 409) comment la mesure très-simple du pouvoir absorbant d'une feuille d'or battu indiquait nettement à chaque instant la composition sans cesse variable de la radiation incidente.

Intensités disponibles (*voir* p. 458).

DISTANCES zénithales.	ÉPAISSEURS ε.	760 MILLIMÈTRES.		750 MILLIMÈTRES.		740 MILLIMÈTRES.		730 MILLIMÈTRES.		720 MILLIMÈTRES.	
		I.	log I.	I.	log I.	I.	log I.	I.	log I.	I.	log I.
0°....	1,000	2,403	0,38072	2,405	0,38104	2,406	0,38135	2,408	0,38166	2,410	0,38200
10....	1,016	2,401	0,38034	2,402	0,38065	2,404	0,38099	2,405	0,38112	2,407	0,38162
20....	1,065	2,394	0,37916	2,396	0,37949	2,398	0,37983	2,400	0,38019	2,401	0,38051
30....	1,156	2,382	0,37696	2,384	0,37732	2,386	0,37771	2,388	0,37807	2,390	0,37843
40 ...	1,306	2,363	0,37337	2,365	0,37383	2,367	0,37419	2,369	0,37460	2,371	0,37502
50....	1,555	2,330	0,36732	2,333	0,36785	2,335	0,36833	2,338	0,36881	2,340	0,36932
60....	1,995	2,274	0,35654	2,277	0,35736	2,280	0,35801	2,283	0,35860	2,287	0,35927
70....	2,902	2,162	0,33487	2,167	0,33578	2,171	0,33672	2,175	0,33761	2,180	0,33855
75....	3,809	2,056	0,31300	2,062	0,31420	2,067	0,31543	2,073	0,31662	2,078	0,31782
80....	5,57	1,864	0,27055	1,872	0,27230	1,879	0,27392	1,887	0,27585	1,894	0,27753
85....	10,22	1,440	0,15844	1,451	0,16156	1,462	0,16494	1,473	0,16807	1,484	0,17145
86....	12,2	1,287	0,10971	1,300	0,11394	1,312	0,11793	1,326	0,12275	1,334	0,12516
87....	14,9	1,111	0,04561	1,123	0,05042	1,136	0,05524	1,148	0,06006	1,160	0,06440
88....	18,9	0,890	$\bar{1}$,94918	0,902	$\bar{1}$,95518	0,915	$\bar{1}$,96121	0,928	$\bar{1}$,96744	0,940	$\bar{1}$,97326
89....	25,1	0,631	$\bar{1}$,79970	0,642	$\bar{1}$,80763	0,654	$\bar{1}$,81555	0,666	$\bar{1}$,82378	0,677	$\bar{1}$,83102
90....	35,5	0,353	$\bar{1}$,54797	0,363	$\bar{1}$,56026	0,373	$\bar{1}$,57163	0,383	$\bar{1}$,58268	0,393	$\bar{1}$,59474

MÉMOIRE SUR LES TRITUNGSTATES;

PAR M. JULES LEFORT.

TROISIÈME PARTIE.

L'acide tungstique possède, comme on sait, au plus haut degré, la propriété de la polyatomicité : c'est ainsi que plusieurs équivalents d'acide monoatomique peuvent se grouper, se superposer en quelque sorte, par multiples de 2, 3, 4, 5 et 6, et produire avec 1 seul équivalent de base des sels différents les uns des autres. Ces composés, désignés sous les noms de *bi, tri, quadri, penta* et *hexatungstates,* ont fourni le sujet de travaux très-importants de la part de Laurent, de MM. Marguerite, Riche, Marignac, Schleiber, Lotz, etc.

Nous avons déjà fait connaître, dans un précédent Mémoire (1), la composition d'un grand nombre de tungstates obtenus au moyen du mono et du bitungstate de soude, lesquels consistent, pour la plupart, en mono et en bitungstates des oxydes terreux et métalliques; cette troisième partie de nos recherches est consacrée spécialement à l'étude des tritungstates, ou, d'une manière plus exacte, des composés qui résultent de l'action du tritungstate de soude sur les acétates terreux et métalliques les plus connus.

L'existence des tritungstates a été signalée depuis un certain temps par les auteurs : ainsi, M. Marguerite a décrit le tritungstate d'ammoniaque qui a pour composition

$$3(TuO^3), AzH^3, 6HO.$$

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XV, p. 321; 1878.

M. Schlieber a obtenu le tritungstate de baryte

$$3(TuO^3), BaO, 6HO,$$

en décomposant par l'eau le quadri ou métatungstate de baryte, et nous-même nous avons isolé, pour la première fois ([1]), les tritungstates de soude, de potasse et de mercure qui ont pour formules

$$3(TuO^3), NaO, 4HO,$$
$$3(TuO^3), KO, 2HO,$$
$$3(TuO^3), HgO, 7HO.$$

C'est la série d'un certain nombre de sels de cette nature que nous faisons connaître dans ce Mémoire.

Et d'abord il est utile de rappeler en peu de mots par quel moyen nous préparons le tritungstate de soude, qui est le point de départ de nos expériences.

On fait dissoudre à chaud 250 grammes de bitungstate de soude ([2]) dans 125 centimètres cubes d'eau distillée; d'autre part, on fait un mélange à parties égales d'acide acétique cristallisable et d'eau qu'on chauffe jusqu'à l'ébullition. On verse la solution chaude de bitungstate de soude dans l'acide acétique également bouillant et l'on abandonne le tout pendant quelques minutes sur un bain de sable chaud.

En plaçant le mélange dans un endroit très-froid (4 à $5^\circ + 0$), il se forme deux couches, l'une inférieure, très-dense, demi-transparente, de consistance sirupeuse, difficilement cristallisable, très-stable, soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, représentant le tritungstate de soude.

([1]) *Loc. cit.*, t. IX, p. 98; 1876.

([2]) Le bitungstate de soude s'obtient, comme nous l'avons déjà dit, en saturant à froid, jusqu'à réaction acide au papier bleu de tournesol, une solution aqueuse et saturée de tungstate neutre de soude par l'acide acétique. Par le repos, la liqueur abandonne une grande quantité de beaux cristaux prismatiques de bitungstate de soude pur.

Nous retrouverons tout à l'heure, dans les tritungstates terreux ou métalliques, la plupart des propriétés qui appartiennent au tritungstate de soude. L'autre couche, qui surnage la précédente, est composée d'acétate de soude et d'acide acétique ajouté en excès.

On sépare, à l'aide d'un entonnoir, la solution sirupeuse de tritungstate de soude, que l'on fait dissoudre dans de l'eau, et c'est cette solution qui sert à décomposer les acétates terreux et métalliques, que nous préférons à tous les autres sels, parce qu'ils sont généralement solubles dans l'eau et que l'acétate de soude qui résulte de leur décomposition est soluble dans l'alcool.

La manière de préparer les tritungstates est très-simple: on prend des équivalents égaux de tritungstate de soude et d'un acétate terreux ou métallique dissous l'un et l'autre dans la plus petite quantité d'eau possible, et on mélange les liqueurs, qu'on laisse en contact pendant plusieurs heures à la température ordinaire. Sauf avec les acétates de baryte, de strontiane et de plomb, dont les tritungstates sont peu solubles dans l'eau, tous les autres mélanges des deux solutions restent transparents, parce que les tritungstates qui prennent naissance sont solubles dans le milieu où ils se forment.

Pour les séparer de leur eau mère, on verse la liqueur dans de l'alcool concentré, qui les précipite par le fait de leur insolubilité partielle dans le véhicule hydro-alcoolique, tandis que celui-ci retient en dissolution l'acétate de soude qui s'est produit et même le tritungstate de soude qui a pu se trouver en excès.

Après quelques heures, on voit le précipité, qui semblait d'abord volumineux, se réunir en une masse généralement demi-transparente, à demi solide, ou mieux poisseuse, très-adhérente au verre dans lequel on opère, et qui, par la manière même dont elle s'agglomère, se purifie en quelque sorte d'elle-même; cependant, pour plus de pré-

caution, on la lave avec de l'alcool faible, afin de lui enlever les dernières traces d'acide acétique, d'acétate et de tritungstate de soude qu'elle a pu retenir.

On remarque que l'on n'obtient jamais la totalité du tritungstate qui s'est produit, parce qu'une partie de ce sel reste en solution dans l'eau mère alcoolique.

Les tritungstates sont en général peu stables, caractère qui les différencie nettement d'un côté des bitungstates et, d'un autre côté, des quadri ou métatungstates : ainsi, une fois isolés par l'alcool de leur eau mère et repris par l'eau, ils se décomposent plus ou moins profondément en bitungstates insolubles et en quadritungstates solubles, comme l'indique cette équation :

$$2[3(TuO^3), MO] = 2(TuO^3), MO + 4(TuO^3), MO.$$

Les tritungstates sont décomposés par les acides minéraux sans déposer dans le premier moment de l'acide tungstique; mais, après plusieurs heures, l'acide tritungstique, mis ainsi en liberté et étant peu stable de sa nature, se dédouble en précipitant de l'hydrate d'acide tungstique.

L'analyse des sels décrits dans ce Mémoire a été effectuée en recueillant la matière après un lavage suffisant par l'alcool et en l'exposant ensuite à la température du bain-marie. On remarque alors que la chaleur rend ces composés plus fluides et que souvent, dans cet état, ils deviennent parfois presque translucides; ils ressemblent à peu près à du verre.

Lorsqu'ils ont été séchés, on les a mis en poudre et on les a exposés de nouveau à la température du bain-marie, jusqu'à ce que la balance n'accusât plus de perte entre les diverses pesées.

La poudre a été ensuite pesée, placée dans une capsule de porcelaine avec un fragment de soude caustique, afin de ramener le tritungstate à l'état de tungstate neutre, et le mélange a été enfin décomposé par l'acide chlorhydrique

ou, suivant les circonstances, par l'acide nitrique. Vers la fin de la dessiccation du résidu, on a ajouté quelques gouttes d'acide nitrique pour obtenir l'acide tungstique très-pur, qui a été recueilli, lavé et évalué à la manière ordinaire ([1]).

Une autre portion de cette poudre a été réservée pour le dosage de l'eau ([2]), et l'oxyde métallique a été dosé par différence.

Sauf l'oxyde mercurique, tous les acétates des monoxydes avec lesquels nous avons mis en contact le tritungstate de soude ont donné des tritungstates correspondants, représentés par la formule

$$3(TuO^3),MO.$$

Mais avec les acétates de sesquioxydes les produits sont différents. Déjà nous avons indiqué ([3]) que ces acétates, mis en présence du tungstate neutre ou du bitungstate de soude, fournissaient des tungstates tantôt avec excès d'acide, tantôt avec excès de base. Avec le tritungstate de

---

([1]) Des expériences comparatives préliminaires et une longue habitude de ce genre d'analyse nous ont montré que, si les tungstates sont déshydratés par la chaleur, les acides minéraux n'en isolent pas la totalité des bases, ainsi qu'on l'a déjà indiqué. Avec les tungstates hydratés, au contraire, et pourvu que l'action de la chaleur soit tout à la fois réitérée et ménagée, le procédé est plus sûr que tous ceux recommandés spécialement dans les Ouvrages classiques. Quant aux écarts de 1 à 1 ½ pour 100 qu'on observe parfois dans l'analyse de certains tungstates, ils ne changent en rien la constitution générale de tous les composés étudiés dans nos divers Mémoires.

Il est vrai d'ajouter encore que, dans le plus grand nombre des cas, nous avons été obligé de recommencer jusqu'à cinq et même six fois nos dosages d'acide tungstique pour obtenir des nombres concordants avec le calcul : c'est le point qui nous a présenté le plus de difficultés dans ce genre d'étude.

([2]) La proportion de l'eau de ces nouveaux sels ne peut avoir qu'une valeur relative, par la raison que, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, on les dédouble en tout ou en partie en bi et en quadritungstates qui ont, chacun de leur côté, des états particuliers d'hydratation.

([3]) *Loc. cit.*, t. XV, p. 323; 1878.

soude, les sels sont toujours plus acides que les précédents et leur composition n'est jamais aussi uniforme que celle des tritungstates de monoxydes. De plus, leurs formules ne se prêtent pas aussi facilement que ces derniers à la nomenclature dualistique qui a notre préférence. Cette remarque est trop intéressante pour que nous ne nous y arrêtions pas un instant.

Tous les travaux de nos devanciers montrent que l'acide tungstique, par son caractère essentiellement polyatomique, présente dans ses réactions des phénomènes particuliers qui le séparent notablement des autres acides minéraux, et l'étude que nous poursuivons en donne encore la meilleure preuve.

Lorsque nous avons fait connaître sous les noms de *bitungstates d'alumine et de chrome* des sels représentés ainsi :

$$4(TuO^3)\,Al^2O^3, Aq,$$
$$4(TuO^3)\,Cr^2O^3, Aq,$$

ou mieux

$$3(TuO^3), Al^2O^3 + TuO^3, Aq,$$
$$3(TuO^3), Cr^2O^3 + TuO^3, Aq,$$

nous ne nous dissimulions pas que notre langage n'était pas absolument conforme à notre nomenclature chimique : en effet, le tungstate neutre d'alumine ayant pour composition

$$3(TuO^3), Al^2O^3,$$

le bitungstate de cette base devrait être

$$6(TuO^3), Al^2O^3 \quad \text{ou} \quad 3(TuO^3), Al^2O^3 + 3TuO^3,$$

de même que, s'il existait des bisulfates d'alumine, de chrome, de fer, etc., leur formule dualistique serait

$$6(TuO^3), M^2O^3 \quad \text{ou} \quad 3(TuO^3), M^2O^3 + 3TuO^3.$$

Mais personne n'ignore que les bisulfates, biphosphates, bitartrates, bioxalates des sesquioxydes sont encore à dé-

couvrir, et l'on ne sait même pas si tous ces sels, à l'état neutre, ne fixeraient pas, comme les tungstates, 1 seul équivalent d'acide au lieu de 3.

Quoi qu'il en soit, et en attendant que cette question de statique chimique reçoive de nouveaux développements basés sur des expériences précises, nous désignerons et nous formulerons de la manière suivante les tungstates de sesquioxydes que nous avons découverts :

Tungstate neutre...........	$3(TuO^3),M^2O^3$
Bitungstate...............	$3(TuO^3),M^2O^3 + TuO^3$
Tritungstate...............	$3(TuO^3),M^2O^3 + 2TuO^3$
Quadritungstate...........	$3(TuO\ ),M^2O^3 + 3TuO^3$

TRITUNGSTATES TERREUX.

Tritungstate de baryte.

Le tritungstate de soude décompose l'acétate de baryte en produisant un précipité blanc, volumineux, amorphe, qui, après sa dessiccation au bain-marie, se convertit en une matière d'apparence cornée, difficile à réduire en poudre et soluble dans 300 parties environ d'eau à + 15°.

Ce sel se représente par la formule

$$3(TuO^2),BaO,4HO,$$

ainsi que le montrent les analyses suivantes :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$3TuO^3$.......	76,00	75,89	75,62
BaO........	16,26	16,50	16,53
4HO........	7,74	7,61	7,85
	100,00	100,00	100,00

Le tritungstate de baryte est l'un des rares tritungstates qui résistent le mieux sans se décomposer par l'eau froide;

mais l'eau bouillante le convertit facilement en bitungstate insoluble et en quadritungstate soluble. Chauffée à une température élevée, sa poudre est jaunâtre.

Tritungstate de strontiane.

Deux solutions concentrées, l'une de tritungstate de soude, l'autre d'acétate de strontiane, donnent, par leur mélange, un précipité blanc, comme laiteux, qui, après un instant, se transforme en une masse poisseuse, blanche, adhérente au verre et facile à réduire en poudre lorsqu'elle est sèche.

Cette substance est le tritungstate de strontiane, qui a pour formule

$$3(TuO^3), SrO, 5HO;$$

son analyse nous a donné :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$3TuO^3$	77,95	77,88	78,26
SrO	11,81	11,45	11,63
5HO........	10,24	10,67	10,11
	100,00	100,00	100,00

Les lavages à l'eau froide l'altèrent un peu plus que le précédent, et, chauffé avec ce véhicule, il se dédouble en bitungstate insoluble et en quadritungstate soluble. Chauffée au rouge, sa poudre devient jaune verdâtre.

Tritungstate de chaux.

L'acétate de chaux et le tritungstate de soude, en solutions un peu étendues et mélangés ensemble, ne donnent lieu à aucune réaction apparente ; mais, si les liqueurs sont concentrées, il se forme un dépôt blanc, demi-solide, poisseux et soluble dans l'eau froide.

Le tritungstate de chaux qui s'est ainsi produit a pour composition

$$3(TuO^3), CaO, 6HO;$$

son analyse nous a donné :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$3TuO^3$......	80,18	81,07	80,93
CaO........	6,59	6,12	6,51
6HO........	13,23	12,81	12,56
	100,00	100,00	100,00

Chauffé avec de l'eau, ce sel se dédouble, comme les sels de baryte et de strontiane, en bi et en quadritungstates. Après sa calcination au rouge, il a une teinte jaune verdâtre.

Tritungstate de magnésie.

Le tritungstate de soude et l'acétate de magnésie, en solutions étendues ou concentrées, ne fournissent pas de précipité par leur mélange, parce que le tritungstate de magnésie qui en résulte est très-soluble dans l'eau. Si l'on verse la liqueur dans de l'alcool, on obtient un précipité blanc, se rassemblant après plusieurs heures en une masse blanche, un peu transparente, poisseuse, adhérente au verre et soluble dans l'eau, mais seulement au moment où elle vient d'être préparée.

Ce sel, lavé et séché à la manière ordinaire, a pour formule

$$3(TuO^3), MgO, 4HO;$$

son analyse nous a donné :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$3TuO^3$......	85,79	85,91	86,14
MgO........	5,04	5,02	4,96
4HO........	9,17	9,07	8,90
	100,00	100,00	100,00

La solution aqueuse de tritungstate de magnésie n'est pas stable, ainsi que nous venons de le dire. Après quelques heures, elle se trouble et elle dépose du tungstate basique de magnésie dont la composition est un peu variable; cependant nous avons obtenu dans deux expériences successives des sels qui se représentaient ainsi :

$$2(TuO^3), 3MgO, 4HO.$$

Le tritungstate de magnésie, séché au bain-marie, puis repris par l'eau, se décompose en donnant du bitungstate de magnésie et un précipité d'un tungstate basique dont la composition n'est jamais constante.

Tritungstate d'alumine.

L'acétate d'alumine et le tritungstate de soude, dissous dans l'eau et mélangés ensemble, donnent du tritungstate d'alumine qui reste en solution dans l'eau mère. L'alcool concentré l'en précipite sous la forme d'un dépôt blanc, comme laiteux, qui, après plusieurs heures, gagne le fond du vase en une matière demi-solide, un peu transparente, ayant la consistance du miel, et qu'on lave ensuite avec de l'alcool.

Le tritungstate d'alumine est soluble dans l'eau au moment de sa précipitation; mais bientôt il se dédouble en bitungstate et en quadritungstate d'alumine.

Séché au bain-marie, il est en morceaux durs, un peu transparents, et il a pour composition brute

$$5(TuO^3), Al^2O^3, 6HO,$$

qui, en formule rationnelle, doit être représentée ainsi :

$$3(TuO^3), Al^2O^3 + 2TuO^3, 6HO.$$

En voici l'analyse :

	Expériences. I.	II.	Théorie.
$5TuO^3$......	83,88	83,76	84,63
Al^2O^3.......	8,43	8,76	7,50
6HO........	7,69	7,48	7,87
	100,00	100,00	100,00

La découverte de ce nouveau sel permet, avec les deux tungstates que nous avons déjà fait connaître ([1]), d'établir la série suivante :

Tungstate neutre......	$3(TuO^3), Al^2O^3, 8HO$
Bitungstate...........	$3(TuO^3), Al^2O^3 + TuO^3, 9HO$
Tritungstate..........	$3(TuO^3), Al^2O^3 + TuO^3, 6HO$

TRITUNGSTATES MÉTALLIQUES.

Tritungstate de manganèse.

Le mélange des solutions d'acétate de manganèse et de tritungstate de soude ne produit pas de précipité. La liqueur acquiert seulement une teinte jaunâtre, et, si on la traite par l'alcool, on obtient aussitôt un dépôt blanc jaunâtre qui se rassemble peu à peu en une masse pâteuse, de couleur de cire jaune, un peu transparente, que l'eau froide et surtout l'eau chaude décomposent en bi et en quadritungstate de manganèse.

Cette substance est le tritungstate de manganèse qui, séché au bain-marie, s'exprime par la formule

$$3(TuO^3), MnO, 5HO,$$

([1]) *Loc. cit.*, t. XV, p. 331; 1878.

et dont voici l'analyse :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$3TuO^3$......	80,89	81,01	81,22
MnO........	8,48	8,54	8,28
5HO........	10,63	10,45	10,50
	100,00	100,00	100,00

Après sa calcination, le sel est en poudre gris noirâtre.

Tritungstate ferreux.

L'acide tritungstique et le protoxyde de fer donnent lieu, par leur union, à un sel assez intéressant et bien défini, alors que les acides mono et bitungstiques ne fournissent avec cet oxyde métallique que des combinaisons très-instables.

Une solution aqueuse concentrée d'acétate ou de sulfate ferreux, versée dans du trituugstate de soude dissous dans une faible quantité d'eau, ne produit pas de précipité. Le mélange se colore en brun foncé qui, au premier abord, ferait supposer que l'oxyde ferreux a passé à l'état d'oxyde ferrique par la réduction partielle de l'acide tungstique; mais l'examen de cette solution indique que c'est bien du tritungstate ferreux qui a pris naissance.

En versant la liqueur dans l'alcool, on obtient aussitôt un précipité rougeâtre qui se rassemble, avec le temps, en une masse pâteuse, brune quand elle est en couche mince et noire lorsqu'elle est agglomérée. Dans cet état, elle a tout à fait l'aspect d'un extrait mou d'un végétal quelconque.

Ce sel, séché au bain-marie et réduit en poudre, possède une teinte brun grisâtre; il a pour composition

$$3(TuO^3), FeO, 4HO,$$

ainsi que l'indiquent les analyses suivantes :

	Expériences. I.	II.	Théorie.
$3TuO^3$	82,06	82,48	82,83
FeO	9,05	8,81	8,60
4HO........	8,89	8,71	8,57
	100,00	100,00	100,00

Exposé à l'air sec, le tritungstate ferreux ne s'y altère qu'à la longue; mais, dans l'atmosphère saturée d'humidité, il se décompose assez rapidement en absorbant de l'oxygène. Traité par l'eau froide et surtout par l'eau bouillante, il se détruit en donnant un sel ferrique basique. Enfin la chaleur, en le déshydratant, lui communique une coloration verdâtre.

Bitungstate ferrique.

Malgré nos efforts, il ne nous a pas été permis de découvrir le tungstate neutre de sesquioxyde de fer correspondant aux tungstates neutres d'alumine et de chrome.

Le tritungstate de soude et l'acétate ferrique produisent, par leur double décomposition, des sels qui varient suivant la manière dont on opère. Ainsi, lorsqu'on verse la solution de tritungstate de soude dans celle de l'acétate ferrique, on obtient aussitôt un abondant précipité rouge qui est le tungstate ferrique bibasique de la formule

$$3(TuO^3) + 2(Fe^2O^3) + 6HO,$$

que nous avons déjà fait connaître dans notre deuxième Mémoire [1].

Au contraire, en versant l'acétate ferrique dans le tritungstate de soude en excès, le mélange ne se trouble

[1] *Loc. cit.*, t. XV, p. 335; 1878.

pas, du moins dans le premier moment, et il se forme du bitungstate ferrique, dont la composition brute s'exprime par

$$4(TuO^3), Fe^2O^3, 4HO,$$

mais qui a pour formule rationnelle

$$3(TuO^3), Fe^2O^3 + TuO^3, 4HO.$$

Voici, du reste, le détail de la préparation de ce sel.

On fait une solution concentrée de tritungstate de soude et l'on y ajoute peu à peu de l'acétate ferrique à l'état de liqueur presque sirupeuse. Dès qu'on s'aperçoit que le mélange se trouble, on le jette sur un filtre et on le reçoit dans de l'alcool concentré. Il se forme alors un dépôt de couleur chamois qui ne tarde pas à se rassembler, comme les tritungstates ordinaires, en une masse pâteuse, rouge foncé et soluble sans décomposition dans l'eau.

Lavé avec un peu d'alcool faible et exposé au bain-marie, ce sel a une teinte rouge foncé qui, par la pulvérisation, devient rouge pâle. Son analyse a donné :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$4TuO^3$	82,28	82,08	82,85
Fe^2O^3	10,85	11,28	10,92
$4HO$	6,87	6,64	6,23
	100,00	100,00	100,00

Tritungstate de chrome.

Le tritungstate de soude décompose l'acétate de chrome sans produire de précipité. Pour isoler de l'eau mère le tritungstate de chrome qui a pris naissance, on verse la solution dans de l'alcool concentré, et il se forme un dépôt blanc verdâtre qui se rassemble, à la manière ordinaire, en

une matière demi-transparente, poisseuse, que l'eau froide et surtout l'eau bouillante altèrent notablement.

Le tritungstate de chrome séché au bain-marie, après sa précipitation par l'alcool, devient comme vitreux, et sa poudre est d'un blanc sale. Il a pour composition brute

$$5(TuO^3), Cr^2O^3, 5HO$$

et pour formule rationnelle

$$3(TuO^3), Cr^2O^3 + 2TuO^3, 5HO.$$

Son analyse a donné :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
$5TuO^3$	81,89	81,93	82,55
Cr^2O^3	11,34	11,42	11,04
5HO	6,77	6,65	6,41
	100,00	100,00	100,00

Exposé à la chaleur, ce sel acquiert une teinte noir bleuâtre.

La découverte de ce composé vient compléter la série des tungstates de chrome que nous avons déjà fait connaître, et dans lesquels la proportion de l'acide tungstique subit, par rapport au sesquioxyde de chrome, une multiplication très-régulière :

$$2(TuO^3), Cr^2O^3, 5HO,$$
$$3(TuO^3), Cr^2O^3, 3HO,$$
$$4(TuO^3), Cr^2O^3, 6HO,$$
$$5(TuO^3), Cr^2O^3, 5HO.$$

Tritungstate de nickel.

Le tritungstate de soude décompose l'acétate de nickel en produisant du tritungstate de nickel qui reste en solution dans le mélange ; mais celui-ci, versé dans l'alcool concentré, y occasionne un précipité blanc verdâtre qui,

après un certain temps, se réunit sur les parois et au fond du vase en une matière verte, demi-transparente, de la consistance du miel épais, tandis que l'eau mère alcoolique demeure fortement colorée en vert.

Après sa précipitation, le tritungstate de nickel se décompose par l'eau froide et par l'eau chaude comme tous les sels précédents.

Séché au bain-marie et broyé finement, il donne une poudre verte qui a pour composition

$$3(TuO^3), NiO, 4HO.$$

Voici les résultats de son analyse :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$3TuO^3$.......	81,93	82,04	82,55
NiO.........	8,96	9,18	8,95
4HO	9,11	8,78	8,50
	100,00	100,00	100,00

Tritungstate de cobalt.

Deux solutions concentrées, l'une de tritungstate de soude, l'autre d'acétate de cobalt, ne donnent pas lieu, par leur mélange, à un précipité. La liqueur, versée dans l'alcool, fournit un dépôt rose qui se réunit bientôt en une substance poisseuse, un peu transparente, et que l'eau altère.

Au lieu de le traiter par l'alcool, si on abandonne le mélange des deux solutions au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique, on obtient des cristaux de bitungstate de cobalt, sel très-facilement cristallisable, ainsi que nous l'avons dit ailleurs, et qui provient de la décomposition spontanée du tritungstate de cobalt.

Ce tritungstate de cobalt a pour formule

$$3(TuO^3), CoO, 4HO.$$

En voici l'analyse :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$3TuO^3$.......	81,78	81,89	82,55
CoO........	9,93	9,70	8,91
4HO........	8,29	8,41	8,54
	100,00	100,00	100,00

L'eau mère alcoolique qui a servi à précipiter le tritungstate de cobalt de sa solution aqueuse est fortement colorée en rose, par suite de la dissolution partielle du précipité dans le véhicule hydro-alcoolique.

Tritungstate de cadmium.

Le tritungstate de cadmium s'obtient, comme les sels précédents, en décomposant l'acétate de cadmium par le tritungstate de soude et en traitant par l'alcool le mélange des solutions salines.

Par le repos, il se forme une substance blanche, demi-transparente, poisseuse, que l'eau froide et surtout l'eau chaude altèrent avec facilité.

Le tritungstate de cadmium a pour composition

$$3(TuO^3), CdO, 4HO,$$

déduite des analyses suivantes :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$3TuO^3$......	77,11	77,28	77,82
CdO........	14,67	14,29	14,14
4HO........	8,22	8,43	8,04
	100,00	100,00	100,00

Quadritungstate d'antimoine.

Pour préparer ce sel, on verse une solution saturée à chaud d'émétique dans du tritungstate de soude en solution concentrée; il se dépose presque aussitôt une poudre blanche qui, après avoir été séchée au bain-marie, possède une teinte jaune paille.

Ce tungstate, dont la composition brute s'exprime par

$$6(TuO^3), Sb^2O^3, 8HO,$$

mais dont la formule rationnelle est

$$3(TuO^3), Sb^2O^3 + 3(TuO^3), 8HO,$$

est soluble à froid dans l'eau et décomposable par l'eau bouillante.

Son analyse a donné :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$6TuO^3$	75,84	76,08	76,30
Sb^2O^3	15,95	15,75	15,77
$8HO$	8,21	8,17	7,93
	100,00	100,00	100,00

Exposé graduellement à l'action de la chaleur, il se déshydrate en se colorant en gris, et au rouge il entre en fusion.

Nous avons déjà indiqué qu'au moyen du bitungstate de soude et de l'émétique nous avons découvert le tritungstate d'antimoine, qui diffère du sel précédent par 1 équivalent en moins d'acide tungstique

$$5(TuO^3), Sb^2O^3, 4HO$$

ou mieux

$$3(TuO^3), Sb^2O^3 + 2(TuO^3), 4HO.$$

Quadritungstate de bismuth.

La préparation de l'acétate de bismuth pur et soluble dans l'eau étant peu réalisable, voici comment nous avons tourné la difficulté.

Des cristaux de nitrate de bismuth cristallisé, aussi peu acide que possible, ont été broyés avec leur poids d'acétate de soude et quelques gouttes d'acide acétique cristallisable, puis on y a ajouté de la glycérine, $\frac{1}{10}$ environ; le mélange, traité ensuite par l'eau, s'y est dissous avec une grande facilité. Cette solution, versée dans du tritungstate en excès, n'a pas fourni de précipité, parce que le tungstate bismuthique est très-soluble dans l'eau.

La liqueur, reçue dans l'alcool, a occasionné aussitôt un précipité blanc, lourd, très-soluble dans l'eau, demi-solide, mais que la chaleur ramollit tout à fait et rend transparent.

Après une exposition suffisante au bain-marie, le sel a été mis en poudre, et, après l'avoir séché complétement, il a été soumis à l'analyse. Les nombres que nous en avons obtenus ont concordé avec la composition brute suivante :

$$6(TuO^3), Bi^2O^3, 8HO,$$

qui représente, en formule rationnelle,

$$3(TuO^3), Bi^2O^3 + 3(TuO^3)HO.$$

	Expériences. I.	II.	Théorie.
$6TuO^3$	68,84	68,97	69,26
Bi^2O^3	24,37	24,02	23,58
8HO	6,79	7,01	7,16
	100,00	100,00	100,00

Le quadritungstate de bismuth, séché, est décomposable

en partie par l'eau froide, et, lorsqu'il est chauffé au rouge, il est en poudre gris noirâtre.

Dans notre précédent Mémoire ([1]), nous avons indiqué que le nitrate de bismuth et le bitungstate de soude donnaient un composé que nous avons désigné sous le nom de *tungstate acide de bismuth,* mais que nous avons analysé d'une manière incomplète, en raison des difficultés de sa purification. Ces nouvelles expériences démontrent que ce sel est absolument le même que le précédent, c'est-à-dire le quadritungstate de bismuth, d'après la nomenclature que nous avons adoptée. De plus, nous faisons remarquer que ce tungstate bismuthique se prépare mieux avec le tritungstate de soude qu'avec le bitungstate de cet alcali, parce qu'on peut le purifier tout à fait au moyen de l'alcool, de l'acétate de soude, du nitrate de soude et de l'acide acétique, dont il reste imprégné.

Tritungstate de plomb.

Lorsqu'on mélange du tritungstate de soude en léger excès et de l'acétate neutre de plomb, l'un et l'autre en solutions concentrées ou étendues, on produit aussitôt un abondant précipité blanc, pulvérulent, qui n'acquiert jamais la consistance demi-solide des autres tritungstates métalliques.

Ce tritungstate étant un peu altérable par l'eau distillée, on le purifie de la manière suivante. Le précipité est jeté sur un filtre et lavé une ou deux fois seulement avec de l'eau froide; on en fait ensuite des trochisques qu'on expose à l'étuve sur plusieurs doubles de papier joseph; par ce moyen, il se trouve dépouillé de la plus grande partie de son eau mère. On le délaye dans de l'alcool faible, et l'on achève ainsi de le priver des dernières portions de sels solubles étrangers qu'il pouvait encore contenir.

([1]) *Loc. cit.*, t. XV, p. 349; 1878.

Le tritungstate de plomb, chauffé au bain-marie, conserve toujours sa forme pulvérulente, et sa formule s'exprime par

$$3(TuO^3), PbO, 2HO.$$

Son analyse a donné :

	Expériences. I.	Expériences. II.	Théorie.
$3TuO^3$	71,97	72,53	72,88
PbO.	23,29	23,58	22,93
2HO	4,74	3,89	4,19
	100,00	100,00	100,00

Chauffé à une température élevée, sa poudre est grisâtre et il n'entre pas en fusion.

Tritungstate de cuivre.

Si l'on décompose l'acétate de cuivre par le tritungstate de soude, il ne se forme pas de précipité apparent ; mais le mélange des solutions, versé dans de l'alcool ou abandonné à lui-même pendant plusieurs jours, dépose, au lieu de tritungstate de cuivre, de l'hydrate jaune d'acide tungstique, et la solution aqueuse ou alcoolique contient du bitungstate de cuivre.

Le tritungstate de cuivre a donc, on peut le dire, une existence seulement éphémère ; mais ce qui le distingue de tous les autres tritungstates métalliques étudiés dans ce Mémoire, c'est son mode particulier de dédoublement en bitungstate de cuivre et acide tungstique.

Tungstates de mercure.

Le tritungstate mercureux ne paraît pas exister ; du moins, quand on verse dans du tritungstate de soude une solution de nitrate mercureux glycérinée, il se forme d'abord un précipité blanc qui passe bientôt à la teinte

noirâtre, et, si on l'examine dans cet état, on constate qu'il contient beaucoup de mercure métallique.

Pentatungstate mercurique.

Nous avons indiqué dans notre précédent Mémoire [1] que le tritungstate de bioxyde de mercure se formait de la manière la plus simple en décomposant le bichlorure de mercure par le bitungstate de soude. On obtient alors des cristaux prismatiques, très-réguliers, qui ont pour composition

$$3(TuO^3), HgO, 7HO.$$

C'est le tritungstate mercurique de la série que nous étudions dans ce travail, quoiqu'il n'ait pas été produit au moyen du tritungstate de soude.

Lorsqu'on mélange des solutions à équivalents égaux de tritungstate de soude et d'acétate mercurique, le mélange ne se trouble pas ; mais, si on le verse dans de l'alcool, il précipite abondamment en blanc, et, après plusieurs heures, le dépôt qui s'est formé se réunit en une masse poisseuse, d'un blanc sale, opaque, que l'eau froide et surtout l'eau bouillante décomposent facilement.

Ce sel a pour composition

$$5(TuO^3), HgO, 5HO,$$

que l'on peut également représenter par

$$3(TuO^3), HgO + 2TuO^3, 5HO.$$

En voici l'analyse :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$5TuO^3$......	79,28	79,53	80,05
HgO........	15,55	15,01	14,95
5HO........	5,17	5,46	5,00
	100,00	100,00	100,00

(1) *Loc. cit.*, t. XV, p. 357; 1878.

La découverte de ce sel est une preuve nouvelle de l'existence des pentatungstates, ainsi que nous l'avons dit en commençant.

Ici se terminent les expériences que nous avons faites pour connaître la composition des produits résultant de la réaction du tritungstate de soude sur les acétates terreux ou métalliques les plus usuels, et nous croyons avoir mis hors de doute l'existence des tritungstates comme sels définis.

Nous aurions voulu y joindre ceux relatifs à l'urane, au zinc et à l'argent; mais ces composés sont si peu stables, les analyses que nous en avons faites sont si peu concordantes, que nous avons préféré les passer sous silence, afin de ne pas introduire dans l'histoire du tungstène des renseignements incomplets ou même inexacts.

Nous résumons sous forme de Tableau la composition de la série des tritungstates et des sels analogues consignés dans ce Mémoire :

Tritungstates de monoxydes terreux et métalliques.

$3(TuO^3), BaO, 4HO$
$3(TuO^3), SrO, 5HO$
$3(TuO^3), CaO, 6HO$
$3(TuO^3), MgO, 4HO$
$3(TuO^3), MnO, 5HO$
$3(TuO^3), FeO, 4HO$
$3(TuO^3), NiO, 4HO$
$3(TuO^3), CoO, 4HO$
$3(TuO^3), CdO, 4HO$
$3(TuO^3), PbO, 2HO$
$3(TuO^3), HgO, 7HO$

Pentatungstate mercurique.

$5(TuO^3), HgO, 5HO$ ou $3(TuO^3), HgO + 2(TuO^3), 5HO$

Tungstates de sesquioxydes.

Tritungstate.........	$3(TuO^3), Al^2O^3 + 2(TuO^3) 6HO$
Bitungstate....	$3(TuO^3), Fe^2O^3 + TuO^3 4HO$
Tritungstate.........	$3(TuO^3), Cr^2O^3 + 2(TuO^3) 5HO$
Quadritungstate......	$3(TuO^3), Sb^2O^3 + 3(TuO^3) 8HO$
Quadritungstate.... .	$3(TuO^2), Bi^2O^3 + 3(TuO^3) 8HO$

DE L'ERGOTININE;

PAR M. CHARLES TANRET.

Partant de ce fait bien connu que beaucoup de substances végétales actives doivent leur action à des alcaloïdes, j'ai voulu savoir si l'ergot de seigle ne serait pas dans le même cas. J'ai été assez heureux pour en isoler, à l'état de pureté, un alcaloïde nouveau que j'ai appelé *ergotinine,* pour ne pas le confondre avec les divers produits nommés *ergotine,* et dont j'ai annoncé la découverte à l'Académie vers la fin de 1875 (1).

L'origine botanique de l'ergot de seigle a été longtemps entourée d'obscurités. A différentes époques et à diverses reprises, on l'a pris pour une altération du grain, pour un champignon parfait de l'ordre des *sclérotium* (*Sclerotium clavus* de de Candolle), pour un champignon d'un genre particulier (*Spermœdia* de Fries); pour une maladie du grain, ou hypertrophie du périsperme produite sous l'influence d'un champignon de l'ordre des Gymnocètes (*Sphacelia segetum* de Léveillé). Grâce aux travaux de Tu-

(1) *Comptes rendus,* t. LXXXI, p. 896. — *Sur l'ergotinine cristallisée,* par C. Tanret, et *Observations sur son emploi thérapeutique,* par le Dr Molé, de Troyes. Note présentée à l'Académie de Médecine le 21 août 1877. — *Comptes rendus,* t. LXXXVI, p. 888.

lasne, on sait aujourd'hui que l'ergot de seigle est le stroma du *Claviceps purpurea.* L'ergot n'est pas particulier au seigle; on l'a rencontré sur le blé, l'avoine et diverses graminées; mais c'est l'ergot du seigle qu'on récolte et qu'on emploie presque exclusivement, tant il est commun certaines années pluvieuses. On devrait, à la rigueur, n'appeler *seigle ergoté* que le seigle mêlé d'ergot, mais l'usage a prévalu, et c'est indifféremment qu'on emploie comme synonymes les termes d'*ergot de seigle* et de *seigle ergoté.*

De nombreuses recherches aussi ont été entreprises pour connaître la composition et surtout le principe actif de l'ergot. Je vais les passer rapidement en revue.

En 1831, Wiggers appela *ergotine* un principe résineux qu'il obtenait en précipitant par l'eau la teinture concentrée de l'ergot privé préalablement de ses matières grasses par l'éther. C'est une substance d'un rouge brun, insoluble dans l'eau et l'éther, mais très-soluble dans l'alcool et le chloroforme. Les uns lui ont reconnu des propriétés très-énergiques, mais d'autres, et c'est le plus grand nombre, les ont niées formellement.

Dix ans après, M. Bonjean, de Chambéry, proposait, sous le nom d'*ergotine,* un extrait aqueux d'ergot dont on a précipité par l'alcool les matières albumineuses et gommeuses, ainsi qu'une partie des sels. C'est donc un produit fort complexe et loin d'être ce que son nom semblerait indiquer.

En 1865, M. Wenzell annonçait avoir découvert, dans le seigle ergoté, deux bases organiques amorphes, l'*ergotine* et l'*ecboline.* Manassewitz reprit l'étude de l'ergotine de Wenzell; de l'ecboline, il ne fut plus guère question : on la considère comme identique avec l'ergotine, et c'est encore l'opinion de MM. Dragendorff et Padwisotzki, qui viennent de faire des recherches sur ce sujet. L'ergotine de

Wenzell est, selon la description de Manassewitz, « une poudre à apparence de vernis, noir brunâtre, soluble dans l'eau et l'alcool, mais insoluble dans l'éther et le chloroforme ». (*Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie* für 1867, p. 766.)

En 1875, MM. Dragendorff et Padwisotzki, de Dorpat, avancèrent que le principe actif de l'ergot de seigle est insoluble dans l'alcool et que c'est un acide, qu'ils appelèrent *acide sclérotique*. Ils l'obtiennent par des précipitations fractionnées, au moyen d'alcool à divers degrés, des liqueurs concentrées provenant du traitement par l'eau de la poudre de seigle ergoté. Récemment, ces auteurs, après avoir donné de nouveaux détails sur les propriétés et les préparations de ce corps, ajoutent : « On peut supposer que l'acide sclérotique n'est pas un acide, mais un alcaloïde, car, avec l'acide phosphomolybdique, il précipite en jaune, et, avec le tannin, il donne un précipité à peine coloré. Mais les autres réactifs des alcaloïdes sont sans action sur lui; l'acétate de plomb ammoniacal le précipite en flocons, etc. Quand il est convenablement purifié, l'acide sclérotique est hygroscopique, mais non déliquescent, circonstances qui le distinguent avantageusement des extraits commerciaux purifiés de l'ergot de seigle, etc. Un bon ergot en contient de 4 à 4,5 pour 100. » (*Pharmaceutical journal*, août 1877.)

Je me contenterai d'observer que l'ergot de seigle contient de l'ammoniaque (signalée par Vauquelin) et de la triméthylamine (Manassewitz) combinées à l'état de sels, et qu'on peut attribuer à ces derniers, qui souillent le précipité d'acide sclérotique, la précipitation par l'acide phosphomolybdique. Quant au précipité formé par le tannin, ne sait-on pas que certains sels et quelques acides précipitent le tannin de ses solutions? Ces deux seuls caractères, précipitation par l'acide phosphomolybdique et le tannin, sont donc bien loin d'être suffisants pour faire admettre la

supposition des auteurs, à savoir qu'ils ont affaire à un alcaloïde.

Postérieurement, le professeur Buchein, de Berlin, après de longues et vaines recherches, concluait, comme M. Bonjean, « que l'ergot ne doit son action à aucun principe particulier, mais à l'ensemble de sa constitution ». (*Berliner Klinische Wochenschrift,* 29 mai 1876.)

Dès que ma première Note fut présentée à l'Académie des Sciences, on rappela à l'étranger que, Wenzell ayant découvert deux alcaloïdes dans le seigle ergoté, l'ergotinine ne pouvait être qu'un des deux (1).

En outre, pour MM. Dragendorff et Padwisotzki, l'ergotinine n'était qu'un mélange de leur sclérérythrine et d'autres substances.

Or, j'ai cité plus haut la description que Manassewitz a donnée de l'ergotine de Wenzell : « Poudre brune, noirâtre, etc. » Quant à la sclérérythrine, c'est une magnifique matière colorante rougeâtre.

L'ergotinine est cristallisée, blanche, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et le chloroforme.

La composition de l'ergot est très-complexe. On y a trouvé :

De la mannite (Pelouze et Liebig);

Du glucose;

Du tréhalose (Mitscherlitz);

Une huile non saponifiable (Wiggers);

Une huile saponifiable (Wiggers);

Une matière grasse, cristallisable, non déterminée (Wiggers);

De la cérine (Wiggers);

De la fongine (Wiggers);

De la résine (ergotine) (Wiggers);

Des phosphates acides de chaux et de magnésie (Wiggers);

---

(1) *Journal de Pharmacie de Genève,* janvier 1876.

De la silice (Wiggers);
De l'ammoniaque (Vauquelin);
De la triméthylamine (Manassewitz);
Du formiate de potasse (Manassewitz);
De la cholestérine (Schoonbrodt et Ludwig);
De l'acide lactique (Schoonbrodt et Ludwig).

De son côté, M. Dragendorff en a extrait deux matières colorantes qu'il a appelées *scléro-iodine* et *sclérérythrine* (1 gramme environ par kilogramme). De cette dernière, l'auteur a isolé récemment :

De l'acide fuscosclérotique;
Et de la picrosclérotine ([1]).

Il s'y trouverait en outre, d'après le même :

De l'acide sclérotique;
De la scléromucine, matière visqueuse;
De la sclérocristalline;
De la scléroxantine.

Telles sont les substances trouvées dans l'ergot, sans parler des matières complexes qu'on range sous le nom d'*osmazone*, matières extractives, gommeuses et albumineuses.

Outre l'*ergotinine*, alcaloïde fixe, j'ai obtenu, de l'ergot de seigle, une petite quantité d'un alcaloïde liquide et volatil, et une matière camphrée, cristalline, incolore, volatile à la température ordinaire. Ce corps est neutre, fond à 165 degrés, bout à 209 degrés et se sublime en cristaux étoilés; il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et le chloroforme. Pour l'obtenir, on chauffe, dans un

---

([1]) La picrosclérotine se comporterait vis-à-vis des réactifs comme un alcaloïde. M. Blumberg, qui l'a obtenue cristallisée, trouve qu'elle a de grandes analogies avec l'ergotinine; mais il n'a pu l'obtenir en quantité suffisante pour en faire l'étude complète et assez peu altérée pour en faire l'analyse élémentaire. (*Pharm. Zeitschrift für Russland*, 15 octobre 1877. — *Journ. de Pharm. et de Chim.*, mars 1878. — *Pharmaceutical Journal*, 18 janvier 1879.)

matras, l'huile d'ergot obtenue par l'éther et dépouillée de ce menstrue par une distillation préalable; il vient se sublimer aux parois supérieures du vase. La quantité contenue dans l'ergot est fort minime. Quant à la cholestérine signalée par deux auteurs, elle pourrait bien être tout autre chose. J'ai, en effet, retiré de l'ergot une substance qui a la plus grande ressemblance avec la cholestérine. Sa forme cristalline est la même; de même son point de fusion, qui se trouve vers 140-145 degrés. Elle est onctueuse au toucher, et quelques réactions colorées, qu'elle partage avec la cholestérine, pourraient, au premier abord, la faire prendre pour cette substance. Mais, contrairement à la cholestérine, elle est anhydre; elle ne se dissout que dans quatre-vingts fois son poids d'éther à froid et dans plus de 50 parties d'alcool bouillant; elle est à peine soluble dans l'alcool froid. La solubilité dans le chloroforme est moindre aussi, la solubilité dans l'eau est nulle. Cette substance est lévogyre. Son pouvoir rotatoire est près de trois fois plus élevé que celui de la cholestérine; $[\alpha j] = -97°,75$. Celui de la cholestérine est $[\alpha j] = -32°$. C'est peut-être un éther de la cholestérine. Cependant, après l'avoir chauffée pendant quarante heures avec de l'eau et de la chaux, je n'ai pas obtenu de saponification. Mais on sait que ces éthers se décomposent difficilement, et il se pourrait que l'ébullition n'ait pas été soutenue assez longtemps. Ce corps, dont je me propose de compléter l'étude, s'obtient en distillant l'éther dont on a retiré l'ergotinine. Après refroidissement, on trouve, comme résidu, une masse pâteuse formée de cristaux et d'une huile difficilement saponifiable. On les exprime fortement et on les reprend à plusieurs reprises par l'alcool bouillant, qui les laisse déposer en refroidissant.

Préparation de l'ergotinine.

L'ergot de seigle, finement pulvérisé, est traité par déplacement avec de l'alcool à 95 degrés, de manière à obtenir 3 parties de colature. On additionne les liqueurs de soude caustique jusqu'à réaction franchement alcaline, et l'on distille au bain-marie, en ayant soin de prolonger assez l'opération pour retirer la presque totalité de l'alcool employé. Le résidu de la distillation est alors agité vivement avec de l'éther à 65 degrés (environ 2 litres par kilogramme de seigle ergoté); puis la liqueur éthérée, fortement colorée, est séparée au moyen d'un entonnoir à robinet et agitée ensuite avec de l'eau jusqu'à ce qu'il se sépare par le repos deux couches parfaitement limpides: la couche supérieure légèrement colorée en jaune, l'autre fortement colorée. On les sépare, puis on agite, à plusieurs reprises, la liqueur éthérée avec une solution assez concentrée d'acide citrique. On réunit les solutions de citrate d'alcaloïde; on les agite, pour les laver, avec leur volume d'éther, et on les décompose, par du carbonate de potasse, en présence d'une grande quantité d'éther qui s'empare de l'alcaloïde mis en liberté (il faut environ un demi-litre d'éther par kilogramme d'ergot). La solution éthérée d'ergotinine est décolorée avec du noir bien lavé, dont on emploie le moins possible, puis mise à distiller. Quand la liqueur commence à se troubler, on la verse dans une éprouvette bouchée et placée à l'obscurité, dans un endroit frais; le lendemain, le vase est tapissé de cristaux d'ergotinine. Une nouvelle concentration donne encore quelques cristaux. Enfin, on distille à siccité, et l'on obtient un résidu spongieux légèrement coloré en jaune. En reprenant les cristaux par l'alcool bouillant, ce dernier, en se refroidissant, les laisse déposer tout à fait blancs et soyeux comme du sulfate de quinine.

Quand on a affaire à un ergot pauvre en ergotinine cristallisée, il est préférable d'opérer autrement. On évapore la solution éthérée d'alcaloïde à siccité, puis on dissout à froid le résidu dans le moins d'alcool possible, et l'on y verse peu à peu et en agitant sans cesse de trente à quarante fois son volume d'éther. Presque toute l'ergotinine cristallisable se sépare en cristaux microscopiques et peut être recueillie bien blanche du premier coup. Quant à la liqueur surnageante, on l'évapore à siccité; mais le résidu amorphe obtenu est plus coloré que par le premier procédé.

1 kilogramme de bon ergot récent peut donner ainsi plus de $1^{gr},20$ de produit, dont un tiers d'ergotinine cristallisée. Un seigle ergoté de deux ans, et paraissant cependant bien conservé, ne m'a donné que $0^{gr},40$ d'alcaloïde, et le cinquième seulement a cristallisé. Mais, en moyenne, un bon ergot de l'année donne $0^{gr},30$ de cristaux et $0^{gr},70$ de produit spongieux.

Pour comprendre ce *modus faciendi,* quelques explications sont nécessaires. C'est en étudiant la matière grasse et la résine de l'ergot, cette dernière que d'abord je rejetais comme inutile, que j'ai été amené à ce procédé, par lequel on arrive à extraire d'un coup l'ergotinine des diverses parties qui la contiennent. La matière grasse, soluble dans l'alcool et l'éther, renferme environ le cinquième de l'alcaloïde total. La résine, qui ne paraît pas être autre chose que l'*ergotine* de Wiggers, est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et le chloroforme. La solution possède une réaction acide. Une grande quantité d'éther la dédouble en une résine jaunâtre, qui en forme la plus grande partie et qu'il dissout, et en une faible portion de résine noirâtre insoluble; cette dernière peut aussi être obtenue en précipitant par l'éther une solution chloroformique de la résine primitive. Or, la résine soluble dans l'éther contient

l'ergotinine à l'état d'une combinaison facilement décomposable par une liqueur fortement acide ([1]).

Cette résine composée est insoluble dans les acides étendus, l'ammoniaque, les carbonates alcalins. Elle se dissout dans les acides acétique, formique, lactique, concentrés; l'eau l'en précipite, mais la liqueur acide retient alors une partie de l'alcaloïde. Avec les alcalis caustiques elle forme un savon soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; mais, si l'on agite avec un excès d'eau la solution éthérée de ce savon, le savon passe dans l'eau, qui se colore alors très-fortement, tandis que l'ergotinine reste dissoute dans l'éther ([2]).

Ainsi, pour traiter cette résine afin d'en retirer l'ergotinine, il faut, *ou bien* employer une très-grande quantité d'éther et agiter la solution éthérée obtenue avec un acide, *ou bien* la saponifier; mais, comme l'ergotinine est très-altérable par les alcalis caustiques (qui seuls saponifient la résine), il faut avec soin en éviter un excès. Voilà pourquoi je trouve convenable de saponifier incomplétement. Or, quand on a ajouté aux liqueurs alcooliques provenant du traitement de l'ergot de la soude caustique en quantité suffisante seulement pour obtenir une réaction franchement alcaline, on a atteint ce but. Ce qui prouve, en effet, que la réaction alcaline alors observée n'est pas due à de la soude en excès, mais à de la triméthylamine mise en liberté, c'est que, lorsque la distillation a entraîné cette dernière avec l'alcool, la réaction du résidu est acide. Ainsi ce dernier, étant agité avec l'éther, lui cède un savon de résine avec de l'ergotinine libre, de l'ergotinine encore combinée à la résine qui a échappé à la saponification, et la matière grasse,

---

([1]) Ainsi peuvent s'expliquer les expériences de ceux qui ont obtenu des résultats énergiques avec l'ergotine de Wiggers, qui, selon les cas et le mode d'administration, a pu céder plus ou moins d'alcaloïde à l'acide du suc gastrique.

([2]) Accompagnée de cette substance qui ressemble tellement à la cholestérine (*voir* p. 498).

riche en ergotinine, toutes deux pouvant être entièrement dépouillées de l'alcaloïde par agitation avec un acide.

Quant à l'emploi de l'acide citrique pour enlever l'alcaloïde à l'éther, je dirai que les acides minéraux forment avec l'ergotinine des sels peu solubles dans l'eau; il n'en est pas de même avec les acides organiques, et de ceux-ci, c'est l'acide citrique qui m'a donné les meilleurs résultats. Quand, dans le début de mes recherches, j'employais l'acide sulfurique, j'obtenais chaque fois un précipité grisâtre que je rejetais; il en était de même avec l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et même l'acide tartrique, mais moins cependant avec ce dernier. L'examen de ce précipité m'a fait voir plus tard que c'était du sulfate, azotate, etc., d'ergotinine.

Comme on l'a vu, la partie qui refuse de cristalliser est beaucoup plus forte que l'autre, et si l'ergot, en vieillissant, s'appauvrit en alcaloïde, c'est encore celle qui cristallise qui diminue le plus vite : c'est que l'ergotinine amorphe ne paraît être qu'une modification moléculaire de l'ergotinine cristallisée dans laquelle celle-ci se transforme avec la plus grande facilité; la lumière et la chaleur en sont les agents actifs. Il suffit, en effet, d'exposer au soleil, même sur le mercure, une solution incolore d'ergotinine cristallisée pour la voir se colorer très-rapidement. La quantité d'ergotinine cristallisée qu'on en peut retirer diminue très-vite; la coloration augmentant d'intensité, l'ergotinine amorphe disparaît à son tour et la liqueur passe du jaune clair au vert de plus en plus foncé et devient enfin brune; l'alcaloïde est alors résinifié. Le même résultat s'obtient, quoique bien plus lentement, avec l'ergotinine solide. L'action des réactifs qui précipitent ces deux corps, la même intensité de fluorescence de leurs solutions, le mode de formation et les propriétés de leurs sels, ainsi que les mêmes quantités d'acides qui s'y combinent pour former ces der-

niers, enfin la coloration caractéristique qu'ils donnent avec l'éther ou l'alcool et l'acide sulfurique, sont autant de caractères communs à l'alcaloïde cristallisé et à l'alcaloïde amorphe. Mais où ils diffèrent le plus, c'est dans leur degré de solubilité, l'ergotinine amorphe étant plus soluble que l'autre dans les divers réactifs, ce qui paraît être une conséquence de leur état moléculaire, et a déjà été signalé pour certains corps connus sous ces deux états. Le pouvoir rotatoire de l'ergotinine amorphe est moindre, tout en étant de même sens (dextrogyre) et très-élevé. Au point de vue de leur action sur l'économie, il résulte d'observations déjà assez nombreuses qu'on n'obtient pas de différence sensible selon que l'on se sert (à doses égales) d'ergotinine cristallisée ou d'ergotinine amorphe.

Telles sont les raisons qui me portent à croire que, si le produit amorphe provient d'un commencement d'altération de l'ergotinine cristallisée, cette altération n'est pas assez profonde pour qu'il ait perdu les propriétés essentielles de l'alcaloïde cristallisé. Voilà pourquoi j'ai cru pouvoir l'appeler *ergotinine amorphe.*

Il faut signaler aussi l'odeur particulière que possède le produit amorphe obtenu comme il vient d'être indiqué, et que n'a pas l'ergotinine qui a cristallisé une deuxième fois dans l'alcool. Or, cette odeur est la même que celle des dernières portions d'éther qui ont passé à la fin de la distillation. J'ai reconnu qu'elle est surtout due à un alcaloïde volatil, ce qu'on peut constater de la manière suivante. Ces dernières portions d'éther sont agitées avec de l'eau acidulée; puis celle-ci, traitée par du carbonate de potasse, est agitée avec de l'éther ou du chloroforme qui, évaporés, laissent un faible résidu huileux, dont l'odeur est à un haut degré celle du produit amorphe. Sa réaction est alcaline, et, si l'on en approche une baguette trempée dans l'acide chlorhydrique, il se produit des fumées blanches. Sa solution acide donne toutes les réactions des alcaloïdes. Mais

cet alcaloïde volatil existe en si petite quantité, qu'il ne m'a pas été possible d'en obtenir suffisamment pour en faire l'étude.

Composition.

L'ergotinine amorphe ne présentant pas de caractères certains de pureté, c'est l'ergotinine cristallisée qui a servi aux analyses qui avaient pour but de faire connaître la composition de cet alcaloïde. L'ergotinine employée avait cristallisé deux fois dans l'alcool; elle était bien blanche et en fins cristaux ([1]).

J'ai obtenu les résultats suivants :

I. $0^{gr},2747$ de matière ont donné $0^{gr},151$ d'eau et $0^{gr},621$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},489$ ont été décomposés par la chaux sodée; 10 centimètres cubes de liqueur acide contenant $20^{gr},20$ de SO^3 par litre, qui exigeaient pour être saturés 292 divisions d'eau de baryte, étaient saturés, après combustion, par 116 divisions, ce qui donne $0^{gr},0425$ d'azote.

III. $0^{gr},400$, décomposés par la chaux sodée; après combustion, 10 centimètres cubes de la liqueur acide sont saturés par 139 divisions d'eau de baryte, ce qui donne $0^{gr},0372$ d'azote.

IV et V. $0^{gr},285$ de chlorhydrate; il a fallu 32 divisions d'une solution de nitrate d'argent titrant $0^{gr},00492$ de chlore par centimètre cube, soit $0^{gr},01577$ de chlore.

$0^{gr},31$ de chlorhydrate; il a fallu $36^{div},5$, soit $0^{gr},018$ de chlore.

VI. $0^{gr},49$ de bromhydrate; il a fallu 51 divisions de la liqueur argentique précédente, ce qui représente $0^{gr},0577$ de brome.

Pour mémoire. — $0^{gr},40$ d'ergotinine amorphe ont donné $0^{gr},038$ d'azote, ou 9,5 pour 100.

$0^{gr},30$ d'un chlorhydrate préparé avec l'ergotinine amorphe ont donné $0^{gr},018$ de chlore.

([1]) Les analyses élémentaires ont été faites au laboratoire de M. Berthelot, au Collége de France, avec le concours obligeant de M. Villiers.

$0^{gr},27$ d'un bromhydrate préparé avec l'ergotinine amorphe ont donné $0^{gr},0316$ de brome.

$0^{gr},37$ d'un bromhydrate ([1]) préparé avec l'ergotinine amorphe ont donné $0^{gr},0452$ de brome.

On a ainsi :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{70}H^{40}Az^{4}O^{12}$.
Carbone	68,57	68,62
Hydrogène	6,79	6,53
Azote...........	9	9,15
Oxygène	15,64	15,70
	100,00	100,00

La formule $C^{70}H^{40}Az^{4}O^{12}HCl$ exige 5,47 pour 100 de chlore. Les chlorhydrates préparés avec l'ergotinine cristallisée ont donné 5,74 et 5,55 ; celui préparé avec l'ergotinine amorphe a donné 6.

La formule $C^{70}H^{40}Az^{4}O^{12}HBr$ exige 11,54 pour 100 de brome. J'ai trouvé pour le bromhydrate préparé avec l'ergotinine cristallisée 11,78 ; les deux autres, obtenues avec l'ergotinine amorphe, ont donné 12,22 et 11,73.

Propriétés chimiques et physiques.

Propriétés physiques. — L'ergotinine cristallise en fines aiguilles prismatiques qui ne sont quelquefois bien visibles qu'au microscope. Préparée avec les précautions convenables, elle est tout à fait blanche ; mais elle se colore rapidement à la lumière, surtout en solution alcoolique. A l'air, cette altération est beaucoup plus intense ; c'est ainsi que, si l'on expose au soleil (renversés sur le mercure) deux tubes contenant chacun une solution alcoolique bien incolore d'ergotinine, mais l'un incomplétement rempli, on voit la solution se colorer plus vite et plus for-

([1]) Celui-ci avait été préparé par double décomposition avec le bromure de potassium.

tement dans celui-ci, où l'on peut constater qu'il y a en même temps absorption d'oxygène.

L'ergotinine obtenue cristallisée par refroidissement de sa solution saturée bouillante est tout à fait inodore. On a vu à quoi il faut attribuer l'odeur de l'ergotinine amorphe.

Les solutions d'ergotinine sont très-fluorescentes. Un rayon lumineux marque encore sa trace dans celles au $\frac{1}{10000}$, et, chose remarquable, la fluorescence, pour les solutions concentrées, n'est pas en rapport avec la quantité d'alcaloïde qu'elles contiennent; elle y est proportionnellement plus faible que pour les solutions étendues. On sait qu'il en est de même, jusqu'à un certain point, pour les solutions de sulfate de quinine. Mais, tandis que pour celles-ci la fluorescence apparaît dans la masse et est bleue, la fluorescence d'une solution d'ergotinine est violette et se voit le plus nettement à la surface du liquide quand celle-ci est à la hauteur de l'œil.

L'ergotinine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Cristallisée, elle se dissout assez lentement dans cinquante à soixante fois son poids d'alcool à 95 degrés bouillant et dans deux cents fois à 20 degrés. Comme elle est un peu moins soluble dans l'éther, une addition de celui-ci à une solution alcoolique saturée en précipite une partie. L'ergotinine amorphe est soluble en toutes proportions dans l'alcool, et, chose singulière, quand elle est mêlée à l'ergotinine cristallisée, elle augmente considérablement la solubilité de celle-ci dans l'alcool. Ces propriétés ont été mises à profit pour l'extraction de l'ergotinine cristallisée quand elle se trouve accompagnée d'une quantité relativement considérable d'ergotinine amorphe.

L'ergotinine qui s'est résinifiée est devenue à peu près insoluble dans l'éther, tandis qu'elle a gardé sa solubilité dans l'alcool et le chloroforme.

L'ergotinine cristallisée est dextrogyre; son pouvoir rotatoire est le plus élevé connu parmi les matières orga-

niques; il a été pris avec le polarimètre à pénombre de Laurent, l'ergotinine étant dissoute dans l'alcool. J'ai trouvé pour l'ergotinine cristallisée $[\alpha_j] = +335^\circ$. Celui de l'ergotinine amorphe est de même sens, mais moindre; il varie légèrement selon les échantillons, ce qui peut s'expliquer par la plus ou moins grande quantité d'ergotinine cristallisée qui s'y trouve retenue; c'est ainsi que j'ai trouvé $[\alpha_j] = +192^\circ$ et $+175^\circ$.

Voici quelques déterminations :

I. $p = 0^{gr},10$ d'ergotinine cristallisée; $a = 3^\circ,34$; $v = 20^{cc}$; $l = 2$:

$$[\alpha_j] = \frac{20 \times 3,34}{2 \times 0,1} = +334^\circ.$$

II. $p = 0^{gr},09$ d'ergotinine cristallisée; $a = 2^\circ,75$; $v = 22^{cc}$; $l = 2$:

$$[\alpha_j] = \frac{22 \times 2,75}{2 \times 0,09} = +336^\circ.$$

III. $p = 0^{gr},10$ d'ergotinine amorphe; $a = 1^\circ,83$; $v = 21^{cc}$; $l = 2$:

$$[\alpha_j] = \frac{21 \times 1,83}{2 \times 0,1} = +192^\circ.$$

IV. $p = 0^{gr},10$ d'ergotinine amorphe (autre échantillon); $a = 1^\circ,75$; $v = 20^{cc}$; $l = 2$:

$$[\alpha_j] = \frac{20 \times 1,75}{2 \times 0,1} = +175^\circ.$$

Si l'on acidule les solutions, le pouvoir rotatoire ne change pas de sens, mais diminue considérablement; ainsi, pour l'ergotinine cristallisée, il tombe à $+100^\circ$, et pour l'ergotinine amorphe à $+90^\circ$.

Il en est de même, mais à un moindre degré, si l'on ajoute aux solutions un peu de potasse caustique. Pour l'ergotinine cristallisée, $[\alpha_j]$ devient $+137^\circ,5$, et pour l'ergotinine amorphe $+122^\circ$.

acide que possible et d'une solution concentrée de sulfate, azotate, etc., alcalins.

Les sels préparés avec l'ergotinine cristallisée sont solubles dans 150 à 300 fois leur poids d'eau distillée; ceux d'ergotinine amorphe le sont dans un peu moins. Un léger excès d'acide accroît la solubilité de ces sels.

Tous sont très-solubles dans l'alcool.

L'ammoniaque et les carbonates alcalins précipitent l'ergotinine de ses sels; un excès ne redissout pas le précipité. On remarque que l'ergotinine est déjà en partie précipitée alors que l'acide qui la retenait en dissolution est encore loin d'être saturé. Le précipité formé par les alcalis caustiques se redissout dans un excès de réactif; mais alors, si l'on agite cette solution avec de l'éther, celui-ci lui prend d'autant moins d'alcaloïde que l'excès d'alcali est plus grand. Les solutions alcalines d'ergotinine se colorent rapidement à l'air, et l'alcaloïde ne tarde pas à disparaître.

Réactions.

Les solutions acides d'ergotinine précipitent par les divers réactifs des alcaloïdes : le tannin, l'eau bromée, l'iodure ioduré de potassium, l'iodure de cadmium et de potassium, l'iodhydrargyrate de potasse, le chlorure d'or, le chlorure de platine, l'acide phosphomolybdique. Tous ces précipités sont très-altérables à l'air.

La sensibilité de l'iodure double de mercure et de potassium comme réactif est vraiment prodigieuse. La réaction est encore distincte dans une solution au $\frac{1}{1240000}$.

La réaction caractéristique de l'ergotinine, cristallisée ou amorphe, est la coloration qu'elle donne quand on la traite par l'acide sulfurique en présence d'un peu d'alcool ou d'éther sulfurique, ou mieux encore d'éther acétique. Si donc à une trace d'ergotinine on ajoute quelques gouttes d'éther acétique, puis un filet d'acide sulfurique, il se dé-

Pour que le chloroforme puisse céder entièrement à son tour son alcaloïde à une liqueur acide, il faut que l'on diminue (pour ainsi dire) son affinité pour ce corps, ce à quoi l'on arrive en l'additionnant de son volume d'éther.

Avec les acides minéraux l'ergotinine forme des sels peu solubles dans l'eau et incristallisables. J'ai pu obtenir cependant un sulfate d'ergotinine cristallisé en laissant évaporer à l'air sur une grande surface de l'acide sulfurique étendu, saturé d'ergotinine; mais, malheureusement, les cristaux ainsi obtenus sont noyés dans une eau mère qui contient la plus grande partie de l'alcaloïde altéré. Dans le vide, l'évaporation étant trop rapide, je n'ai obtenu qu'un produit amorphe.

Les acides lactique, acétique, formique, citrique sont ceux qui dissolvent le mieux l'ergotinine. Comme l'acide lactique est très-soluble dans l'éther, j'avais espéré pouvoir préparer un lactate, sans excès d'acide, en agitant avec de l'éther une solution lactique d'ergotinine. La solubilité de ce lactate dans l'éther s'est opposée en partie à la réussite de cet essai; les cristaux que j'ai obtenus étaient empâtés dans une masse amorphe et n'ont pu en être séparés.

Le moyen qui m'a le mieux réussi pour préparer les sels d'ergotinine à acides minéraux facilement volatils est le suivant. On dissout l'ergotinine dans l'acide acétique étendu, puis on ajoute une solution faible d'acide chlorhydrique ou bromhydrique tant qu'il se forme un précipité. On n'a plus qu'à recueillir ce dernier, le sécher entre des feuilles de papier brouillard, puis sur la chaux. C'est ainsi que j'ai préparé les chlorhydrate et bromhydrate dont l'analyse m'a servi à déterminer l'équivalent de l'ergotinine. Ces sels avaient, de plus, été séchés rapidement à l'étuve jusqu'à cessation de perte sensible de poids.

Pour les autres sels, on les prépare par double décomposition d'une solution acétique d'ergotinine aussi peu

jection hypodermique, produit chez l'homme des phénomènes d'intoxication qui durent plus de vingt-quatre heures (¹).

NOTE SUR UN NOUVEL ÉLÉMENT DE PILE VOLTAÏQUE;

PAR LE Dr A. HÉRAUD,
Professeur de Physique à l'École de Médecine navale de Toulon.

L'affaiblissement du liquide excitateur est une des causes qui influent le plus sur la constance des éléments voltaïques. Pour corriger cet inconvénient, je me suis proposé de faire servir les réactions chimiques qui s'accomplissent autour du corps dépolarisateur à maintenir le liquide excitateur dans le même état de concentration. Cela étant, si l'on fait abstraction des autres causes d'affaiblissement, on peut dire que la durée de l'état constant n'aura d'autre limite que l'usure du corps dépolarisateur.

Le liquide excitateur dont je me suis servi est une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, sel employé d'abord, en 1844, par M. le prince de Bagration dans la pile dite *en sable* et utilisé plus tard par MM. Fortin, Breguet, Leclanché. La force électromotrice est ici peu considérable, si on la compare à celle que peut donner l'acide sulfurique ou l'acide chromique; mais le défaut d'intensité de l'élément est largement compensé, dans certaines applications, par la durée de l'action.

J'ai choisi comme corps dépolarisateur le chlorure mercureux ou protochlorure de mercure Hg^2Cl, corps qui,

(¹) DUJARDIN-BEAUMETZ, *Société de Thérapeutique*, mai 1878.

outre son action dépolarisatrice, a l'avantage de fournir, comme produits de réaction, des composés identiques à ceux du liquide excitateur, pouvant se mélanger à ce dernier et le maintenir pendant longtemps dans le même état de concentration. On mélange le protochlorure avec des fragments de charbon de cornue, afin de le rendre conducteur, et l'on dispose le tout autour de l'électrode positive en charbon de cornue.

En laissant de côté les réactions intermédiaires, l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur le zinc, en présence du protochlorure de mercure et lorsque le circuit est fermé, peut être représentée par les équations suivantes :

$$AzH^4Cl + Zn = ZnCl + H + AzH^3,$$
$$Hg^2Cl + H + AzH^3 = AzH^4Cl + 2Hg,$$

c'est-à-dire qu'il se produira, autour de l'électrode positive, du chlorhydrate d'ammoniaque capable de maintenir le liquide excitateur dans son état de concentration primitif et du mercure métallique. On pourrait même dire que, dans ce mode de production de l'électricité, on se borne à chlorurer indirectement le zinc à l'aide du protochlorure de mercure

$$Hg^2Cl + Zn = ZnCl + 2Hg,$$

et que, tant qu'il existera du protochlorure de mercure autour de l'électrode positive, le liquide excitateur conservant la même concentration, la constance de la pile sera parfaite. Mais il est évident que la réaction est plus complexe, car l'eau est décomposée, dans l'intérieur de l'élément, aussi bien que le chlorhydrate d'ammoniaque et, outre l'hydrogène et l'ammoniaque, il y a formation de chlorure mercureux à base d'amide (Kane) $Hg^2Cl + Hg^2AzH^2$ et d'oxychlorure de zinc ammoniacal.

Je n'insisterai pas sur les avantages du protochlorure de

mercure. C'est un produit artificiel que l'on peut, par suite, obtenir toujours semblable à lui-même, ce que l'on ne saurait dire du bioxyde de manganèse qui entre dans la composition de l'élément Leclanché. On sait, en effet, que ce dernier corps, suivant son origine, présente des différences considérables dans sa texture, son agrégation, sa pureté, et que par suite il peut, suivant les cas, donner des résultats bien différents les uns des autres.

Il est vrai que le prix du protochlorure de mercure est un peu élevé (7 francs le kilogramme, d'après les derniers cours commerciaux); mais il est facile d'atténuer cette dépense, car le mercure faisant partie du sel peut être séparé aisément, alors que l'élément est épuisé, en distillant le résidu, avec 10 à 15 pour 100 de chaux vive, dans une de ces bouteilles en fer forgé qui servent à transporter le mercure. Comme ce métal forme les 84,9 pour 100 du sel employé, on peut admettre, en supposant une perte de 10 pour 100, qu'il est possible d'obtenir à peu de frais 750 grammes de mercure par kilogramme de protochlorure employé. Ce mercure représente une valeur de $3^{\text{fr}},75$, au cours actuel de 5 francs le kilogramme.

La force électromotrice dont j'ai fait choix étant relativement faible, il fallait, pour que l'intensité du courant fût aussi grande que possible, diminuer la résistance intérieure de la pile, puisque, l'intensité d'un élément étant donnée par la formule $I = \frac{E}{R}$, on augmentera I en diminuant la valeur du facteur R. Or, parmi les moyens connus de diminuer la résistance dans l'élément figurent les suivants :

1° Augmenter la porosité du vase contenant le corps dépolarisateur;

2° Augmenter la surface des lames métalliques;

3° Conserver les lames dans un grand état de netteté;

4° Rapprocher les électrodes;

5° Prévenir les effets de la polarisation.

1° *Augmenter la porosité du vase contenant le corps dépolarisateur.* — Les vases poreux dont je me suis servi sont des sacs en toile à voile; une expérience de près de trois ans a montré que l'altération, la putréfaction de la toile à voile n'étaient pas à craindre; d'ailleurs, si quelques gaz se dégagent au sein du milieu dépolarisateur, on verra qu'il est facile de les conduire au dehors et d'en débarrasser complétement l'élément.

2° *Augmenter la surface des lames métalliques.* — En présence du temps considérable pendant lequel je me proposais de laisser chargé le nouvel élément, je me suis demandé quelle devait être la dimension des surfaces de zinc exposées à l'action du chlorhydrate d'ammoniaque. Si, en effet, les grandes surfaces métalliques ont l'avantage de diminuer les résistances intérieures, elles ont l'inconvénient, lorsque la pile reste toujours chargée, d'amener une consommation plus grande du zinc et du liquide excitateur. Or, avec le zinc du commerce et malgré l'amalgamation, il est presque impossible d'empêcher à la longue la formation de couples locaux qui déterminent l'usure du métal sans que le circuit soit fermé. Il semble donc *a priori* qu'il y aurait avantage à réduire la surface du zinc, de façon à pouvoir disposer pendant plus longtemps de l'action chimique exercée par le liquide excitateur. Pour savoir jusqu'à quel point cette réduction était possible, j'ai fait varier les surfaces de zinc que j'exposais à l'action de la solution chloro-ammoniacale sans rien changer au reste de l'élément, et j'ai observé les déviations obtenues à la boussole des sinus. Ces résultats sont contenus dans le Tableau suivant, les résistances extérieures à la pile, y compris celle de la boussole des sinus et des conducteurs, étant représentées par 491 mètres de fil de fer de 4 millimètres de diamètre.

Surface de zinc immergée.	Déviation.	Valeur des sinus.	Rapport.
$\frac{1}{4}$..........	sin 10°.20′	0,17937	0,67
$\frac{1}{2}$..........	sin 15.25	0,26584	1,00
$\frac{3}{4}$..........	sin 17.52	0,30680	1,15
1..........	sin 18.14	0,31289	1,17

En comparant les différents chiffres de la quatrième colonne, on arrive à cette conclusion, qu'en représentant par 1 l'intensité obtenue avec une surface de zinc égale à $\frac{1}{2}$ cette intensité devient seulement égale à 1,17 si l'on double la surface immergée. Il n'y avait donc pas un très-grand avantage à augmenter beaucoup la surface du zinc; aussi cette surface, qui primitivement était de 400 centimètres carrés, a été réduite à 200 centimètres carrés.

Mais, d'un autre côté aussi, si dans un élément voltaïque on diminue la surface polaire électronégative, il est indispensable d'augmenter l'étendue de la surface polaire électropositive. Je me suis donc servi de sacs en toile dont le diamètre intérieur était de 60 millimètres, au lieu des godets en terre poreuse de 55 millimètres qu'on emploie d'ordinaire pour les éléments de 12 centimètres de hauteur, ce qui m'a permis d'augmenter la quantité de charbon de cornue et de protochlorure entourant l'électropositive; le volume des fragments de charbon varie entre celui d'un petit pois et celui d'un pois chiche. La distribution de l'hydrogène autour du protochlorure est plus uniforme et la résistance moindre que si le charbon était pulvérulent.

3° *Conserver les lames électronégatives dans un grand état de netteté.* — Si l'on emploie seulement, comme liquide excitateur, une solution concentrée de chlor-

hydrate d'ammoniaque, il se produit toujours au bout d'un certain temps, sur les lames de zinc, des cristaux d'oxychlorure de zinc ammoniacal dont la quantité est assez variable. Ces cristaux ont un double inconvénient : ils augmentent la résistance intérieure, ils diminuent la surface du zinc exposée à l'action du chlorhydrate d'ammoniaque, et, si leur couche s'étend sur la totalité de la surface, ils finissent par s'opposer à la production de l'action chimique. Ces cristaux sont solubles dans l'ammoniaque ; dès lors il n'était pas sans intérêt de rechercher s'il était possible de favoriser leur dissolution au sein même du liquide excitateur, au fur et à mesure de leur génération, par l'adjonction d'une certaine quantité d'ammoniaque à la solution de chlorhydrate, sans nuire à la production de l'électricité. A cet effet, j'ai vérifié ce que devenait l'intensité d'un élément monté depuis quatre-vingt-dix jours par l'addition de quantités croissantes d'ammoniaque. Les intensités ont été observées à la boussole des sinus, avec des résistances de 476 mètres de fil de fer télégraphique, y compris la résistance de la boussole et des conducteurs.

Quantité d'ammoniaque.	Intensité.	Nombre correspondant.
cc 0	sin 16°.39′	0,28652
10	sin 19.30	0,33380
20	sin 20.19	0,34720
30	sin 22.38	0,38843
40	sin 23.00	0,39073

Au bout de quarante heures, l'intensité étant devenue inférieure à sin 23°, j'ai ajouté 10 centimètres cubes d'ammoniaque et la déviation est redevenue égale à sin 23°. Il y avait donc tout avantage à se servir d'un liquide excitateur contenant une certaine quantité d'ammoniaque. L'expérience a confirmé cette manière de voir ; en effet, un élément qui était resté monté pendant neuf cent quatre-vingt-

quatre jours, temps pendant lequel il avait servi à de nombreuses expériences, a été ouvert: la surface du zinc était encore nette et brillante, sauf quelques cristaux adhérents à la partie inférieure de la lame. Il est juste de dire que la majeure partie des cristaux formés avait abandonné la surface métallique pour gagner la partie inférieure du vase contenant le liquide excitateur.

La présence de l'ammoniaque, bien qu'en solution non concentrée, entraînait l'obligation de soustraire le liquide à l'évaporation. Cette condition s'imposait d'autant plus, que le chlorhydrate d'ammoniaque présente, comme plusieurs sels, la propriété de cristalliser sous forme d'excroissances grenues hors de sa dissolution et au bord du vase qui la contient. On peut s'opposer à la formation de ces efflorescences en enduisant de suif et de noir de fumée le bouchon qui ferme le vase; on rend la fermeture complète en scellant ce bouchon avec un mastic formé de : colophane, 40; cire jaune, 10; gutta-percha, 3; blanc de Meudon, 10; noir de fumée, 3; coaltar, 5. Une expérience de près de trois années a prouvé l'efficacité de ce mastic. On pourrait lui substituer une couche de collodion chirurgical additionné d'un peu de coaltar.

4° *Rapprocher les électrodes.* — L'augmentation du diamètre du sac contenant le corps dépolarisateur permet d'obtenir ce résultat; l'intervalle entre le zinc et le sac en toile n'est que de 7 millimètres.

5° *Prévenir les effets de la polarisation.* — On verra par la suite de ce travail que je n'ai pu réaliser ce *desideratum* que d'une manière incomplète.

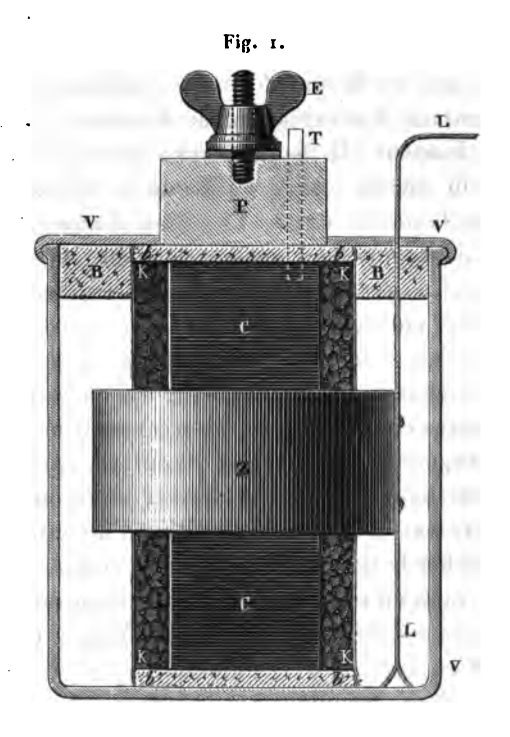
DESCRIPTION DU NOUVEL ÉLÉMENT.

Il se compose, en allant du centre à la circonférence :

1° D'un manchon de toile à voile de 6 centimètres de diamètre et de 12 centimètres de hauteur, fermé aux parties

inférieure et supérieure par un bouchon de liége BB convenablement mastiqué; le centre de ce manchon est occupé par une lame de charbon de cornue CC, de 4 centimètres de largeur, 1 centimètre d'épaisseur et 14 centimètres de hauteur. L'extrémité supérieure de cette lame est fixée daus une armature en plomb P.

Fig. 1.



Tout autour de la lame sont disposés des fragments de charbon de cornue KKKK, variant comme dimensions entre le volume d'un petit pois et celui d'un pois chiche. Avant d'introduire ce charbon, on a eu soin de le mélanger avec 200 grammes de protochlorure de mercure pulvérisé, réparti aussi également que possible dans la masse. Un petit tube de verre T, fixé dans le bouchon supérieur à

côté de l'armature en plomb, permet aux gaz produits dans l'intérieur de l'élément de communiquer librement avec l'atmosphère.

L'association en série s'obtient en réunissant les cuivres L aux têtes de plomb par une vis en laiton munie d'un épaulement et soudée dans la tête en plomb du charbon. A l'aide d'un écrou à oreille E, il est possible d'obtenir un contact intime avec les éléments voisins.

2° D'un anneau de zinc Z de 2 à 3 millimètres d'épaisseur, présentant 8 centimètres de diamètre sur 4 centimètres de hauteur. Il est suspendu autour de la partie moyenne du sac en toile à l'aide de la disposition suivante. Une lame de cuivre LL, bien étamée, est rivée d'abord suivant une des génératrices du cylindre, puis soudée à l'étain sur cet anneau de zinc. Cette lame déborde la partie inférieure de l'anneau de 5 centimètres environ; elle est fendue à son extrémité inférieure en deux chefs égaux de 1 centimètre de longueur qu'on rabat l'un en dehors, l'autre en dedans, de façon à constituer un pied. La partie supérieure de la lame de cuivre, après sa sortie du vase contenant le liquide excitateur, se recourbe à angle droit pour se fixer à l'électrode positive d'un autre élément. Pour empêcher le liquide excitateur de réagir sur la lame de cuivre, on a eu soin de la recouvrir d'un enduit de glu marine ou du mastic précédemment indiqué; l'anneau de zinc est alors amalgamé. L'immobilité de cet anneau de zinc est d'ailleurs complète, car le bouchon B qui ferme le vase présente trois ouvertures : l'une pour le charbon, l'autre pour le tube de verre et la troisième pour la lame LL. Ces parties sont, par suite, rigoureusement fixées par leur extrémité supérieure. Pour s'opposer aux efflorescences de chlorhydrate d'ammoniaque, ce bouchon a été préalablement revêtu sur toutes ses parties de suif et de noir de fumée.

3° Un vase extérieur VVVV, en grès, en verre ou en po-

terie, contient les deux électrodes que je viens de décrire, plus 400 centimètres cubes de liquide excitateur, consistant en une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque étendue, après refroidissement, de son dixième en volume d'ammoniaque liquide du commerce. Lorsque ces différentes parties ont été introduites les unes dans les autres, on ferme le vase avec son bouchon que l'on scelle parfaitement au mastic, en ayant soin de ménager l'ouverture du petit tube de verre.

Détermination des intensités successives d'un élément observé pendant deux cent quarante-huit jours. — Les intensités ont été déterminées à la boussole des sinus en interposant des résistances de 476 mètres de fil télégraphique, y compris les résistances des conducteurs et de la boussole :

2e jour....	sin 29°.32′	48e jour....	sin 22°.16′
5e.........	sin 24.48	53e.........	sin 23.9
6e.........	sin 24.54	93e.........	sin 20.50
7e.........	sin 23.39	181e.........	sin 22.21
9e.........	sin 24.15	208e.........	sin 22.10
12e.........	sin 24.26	218e.........	sin 22.10
16e.........	sin 22.21	224e.........	sin 21.16
18e.........	sin 22.54	233e.........	sin 19.00
23e.........	sin 22.49	241e.........	sin 21.32
32e.........	sin 22.20	249e.........	sin 19.00
37e.........	sin 22.30		

Ainsi donc l'élément, qui possédait le lendemain de son montage une intensité représentée par sin 29° 32′, présentait, au bout de deux cent quarante-neuf jours, une intensité donnée par sin 19°, c'est-à-dire que de 0,49293 son intensité était devenue égale à 0,32557 ; il avait donc perdu environ le tiers de son intensité primitive. Il est juste de faire observer que pendant ce laps de temps il avait servi au moins à trente expériences dans lesquelles le circuit était resté fermé chaque fois pendant une demi-heure environ,

et qu'il avait été employé un grand nombre de fois à produire des incandescences de fil métallique. On peut tirer de ces expériences cette conclusion, que l'élément au protochlorure éprouve un affaiblissement très-notable pendant les premiers jours qui suivent le montage; mais, au bout d'un laps de temps assez court, l'affaiblissement s'arrête et l'intensité reste constante pendant plusieurs mois.

Une pile de 9 éléments semblables à celui qui vient d'être décrit fut essayée, après quarante-huit heures de montage, à la boussole des sinus, avec un circuit de 3000 mètres de fil télégraphique. Elle a présenté les intensités successives suivantes :

2 jours..........	$\sin 25°.14' = 0,42630$
227 »	$\sin 18.16 = 0,31343$
984 »	$\sin 12.41 = 0,21956$

Pendant les deux cent vingt-sept premiers jours la pile avait servi à de nombreuses expériences; celles-ci ont été plus rares entre le deux-cent-vingt-septième et le neuf-cent-quatre-vingt-quatrième jour.

Détermination de la résistance et de la force électromotrice. — Elles ont été déterminées à l'aide de la boussole des sinus et par la méthode d'Ohm, qui, malgré ses inconvénients, est la plus rapide quand on veut connaître approximativement ces quantités. La boussole dont je me suis servi présentait un cadre en laiton de $0^m,33$ de diamètre sur lequel s'enroulaient dix tours de fil de cuivre entouré de soie.

La résistance de ce fil et des conducteurs, déterminée par la méthode du pont de Wheatstone, a été trouvée égale à $59^m,34$ de fil de fer télégraphique. Il m'a été impossible de faire intervenir des circuits présentant une grande résistance, ce qui eût été nécessaire pour neutraliser autant que possible les variations dues à la polarisation de l'élément. En effet, en employant un seul couple, la boussole res-

tait muette lorsqu'on interposait dans le circuit 6000 à 7000 mètres de fil télégraphique.

Le circuit variable était formé par un fil de platine de $0^m,0001$ de diamètre. Ce fil, tendu sur une lame de verre portant une règle divisée, était soudé par une de ses extrémités à une borne de laiton qu'on pouvait mettre en communication avec le pôle positif. L'autre extrémité, contournée en anse, était attachée à un fil de soie qu'on pouvait enrouler sur un petit treuil, de manière à maintenir le fil métallique parfaitement droit, sans pourtant l'étirer. L'autre pôle de la pile communiquait, toujours par l'intermédiaire d'une borne, avec une petite masse de plomb munie d'une tige coudée en laiton, qu'on plaçait sur le fil.

L'extrémité de cette tige, taillée en double biseau, était suffisamment mousse pour ne pas déformer le fil de platine et en diminuer le diamètre, et la masse de plomb à laquelle elle était adaptée la maintenait d'une manière invariable dans la position choisie. Par suite de cette disposition, il était possible de placer dans le circuit une longueur variable de fil de platine, puis de mesurer à l'aide de la règle divisée la distance comprise entre la borne positive et l'extrémité de la tige coudée mobile.

Pour déterminer la résistance de ce fil par rapport au fil de fer de 4 millimètres de diamètre employé en télégraphie, on avait suspendu une certaine longueur L de ce dernier sur des supports isolants, et on l'avait trouvée équivalente, par la méthode du pont de Wheatstone, à $0^m,200$ de fil de platine de $0^m,0001$ de diamètre. Cette longueur L de fil de fer pesait $39^{kg},771$; 1 mètre pesait $100^{gr},5$: d'où $L = 395^m,75$. Par suite, 1 mètre du fil de platine dont je me servais équivalait à $1978^m,75$ de fil de fer télégraphique.

Les valeurs obtenues pour E et R sont contenues dans le Tableau suivant, où r et r' indiquent les résistances variables introduites dans le circuit.

	$r = 227^m,47$. $r' = 326^m,37$.			$r = 217^m,58$. $r' = 435^m,16$.			$r = 227^m,47$. $r' = 454^m,94$.			$r = 316^m,48$. $r' = 632^m,96$.			$r = 454^m,94$. $r' = 652^m,74$.			$r = 909^m,88$. $r' = 1305^m,40$.		
	E.	R.	$\frac{E}{R}$.	E.	R.	$\frac{E}{R}$.	E.	R.	$\frac{E}{R}$.	E.	R.	$\frac{E}{R}$.	E.	R.	$\frac{E}{R}$.	E.	R.	$\frac{E}{R}$.
2e jour...	″		″	229,94	86,30	2,66	226,99	84,97	2,67	″	″	″	207,13	37,08	5,58	″	″	″
3e jour...	184,84	45,35	4,07	″	″	″	″	″	″	″	″	″	209,27	82,30	2,56	″	″	″
4e jour...	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	208,18	86,83	2,39	″	″	″
5e jour...	″	″	″	″	″	″	″	″	″	202,09	82,10	2,46	″	″	″	″	″	″
7e jour...	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	196,23	96,84	2,02	208,18	154,12	1,35
8e jour...	121,44	68,55	1,77	″	″	″	″	″	″	″	″	″	192,95	95,93	2,01	″	″	″
9e jour...	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	189,35	93,36	2,02	″	″	″
10e jour...	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	186,56	94,03	1,98	″	″	″
11e jour...	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	183,75	94,64	1,94	″	″	″
12e jour...	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	179,80	90,39	1,98	″	″	″
41e jour...	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	176,87	97,71	1,81	″	″	″
6 mois...	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	183,66	137,15	1,34	″	″	″
34 mois...	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	167,50	382,82	0,43	″	″	″

En opérant dans des circuits de $454^m,94$ et $652^m,74$ de fil télégraphique (y compris la boussole et ses conducteurs), la résistance, le lendemain du montage de l'élément, était de $37^m,08$; elle avait plus que doublé le surlendemain, plus que triplé au bout de six mois, décuplé au bout de trente-quatre mois.

La force électromotrice décroît d'une façon moins rapide; en effet, au bout de trente-quatre mois, elle était encore les $\frac{4}{5}$ de la force primitive.

Quant à la puissance du couple ou à la valeur $\frac{E}{R}$, elle diminue rapidement dans les premières heures qui suivent le montage, mais bientôt elle ne subit plus que de lentes diminutions; au bout de six mois, elle est encore un peu plus de la moitié de la puissance présentée par l'élément au deuxième jour de son montage; au bout de trente-quatre mois, elle est encore égale à la sixième partie de cette puissance.

D'ailleurs, comme dans toutes les piles où l'électrode positive est entourée d'un mélange dépolarisateur solide, la dépolarisation ne se produit pas d'une manière complète dans l'élément au protochlorure de mercure. En faisant varier le circuit, dans la même journée j'ai obtenu, sauf le premier jour, pour E et R, des quantités d'autant plus élevées que r et r' étaient plus considérables. La force électromotrice augmente avec la résistance du circuit, par suite de la diminution du courant de polarisation. Quant à la résistance de l'élément, elle croît dans un rapport plus grand que la force électromotrice.

Comparaison avec l'élément au sulfate de cuivre. — L'élément au sulfate de cuivre dont je me suis servi était à cylindre de zinc extérieur et à lame de cuivre intérieure; les liquides consistaient en une solution saturée de sulfate de cuivre et une dissolution également saturée de sel marin. Le vase extérieur était de 13 centimètres de hauteur et de

9 centimètres de diamètre intérieur; le vase poreux avait 3 millimètres d'épaisseur, 5 centimètres de diamètre intérieur et 13 centimètres de hauteur; il avait déjà servi; de plus on avait eu soin, avant de l'employer, de le tenir immergé pendant vingt-quatre heures dans une solution saturée de sulfate de cuivre. Le liquide dépolarisateur était maintenu dans le même état de concentration à l'aide de cristaux placés à la partie supérieure de la lame de cuivre. Le zinc avait 12 centimètres de hauteur, $0^m,065$ de diamètre intérieur; il était neuf; sa surface était nette et brillante, et il plongeait, sur une hauteur de $0^m,09$, dans l'eau salée. La température était de $13^\circ,5$, et j'ai opéré un quart d'heure après le remplissage des vases.

En employant des résistances de $454^m,94$ et $652^m,74$, j'ai trouvé que les constantes voltaïques de deux éléments semblables que j'ai étudiés étaient presque identiques et que leur moyenne était représentée par les chiffres suivants :

$$E = 222,92, \quad R = 160^m,11, \quad \frac{E}{R} = 1,392.$$

Cet élément, introduit dans le circuit de la boussole des sinus avec une résistance de $551^m,76$ (y compris celles de l'élément, de la boussole et la résistance variable), a donné une déviation de $\sin 24^\circ 42'$; en ajoutant au circuit une résistance $r = 192^m,85$, la déviation a été réduite à $\sin 17^\circ 34'$.

L'élément au protochlorure, mis en circuit avec une résistance de $454^m,94$ (tout compris), a donné une déviation de $\sin 24^\circ 42'$; cette déviation a été réduite à $\sin 17^\circ 34'$ en ajoutant une résistance $r' = 197^m,8$ de fil télégraphique. On a alors, d'après la méthode de Wheatstone, et en appelant E la force électromotrice de l'élément au sulfate de cuivre,

$$x = E \times \frac{r'}{r} = 222,92 \times \frac{197,8}{192,85} = 228,64,$$

c'est-à-dire que, la force électromotrice de l'élément au sulfate de cuivre récemment chargé étant représentée par 222,92, la force électromotrice du couple au protochlorure de mercure, le lendemain du montage et dans des circuits de $454^m,94$ et $652^m,74$ de fil télégraphique, sera égale à 228,64, ou, autrement dit, ces deux forces électromotrices seront entre elles comme 100:102,57.

SUR LES ACIDES ÉTHYLOXYBUTYRIQUE ET MÉTHYLOXYBUTYRIQUE NORMAUX ET LEURS DÉRIVÉS;

PAR M. E. DUVILLIER,
Préparateur de Chimie à la Faculté des Sciences de Lille.

Les dérivés éthérés des acides glycolique et lactique ont été étudiés avec beaucoup de soin par un grand nombre de chimistes, parmi lesquels nous citerons MM. Wurtz, Friedel, Heintz, etc. Je me suis proposé de faire une étude semblable des dérivés éthérés de l'acide oxybutyrique.

L'acide oxybutyrique normal a été obtenu par MM. Friedel et Machuca ([1]) en traitant l'acide bromobutyrique normal par l'oxyde d'argent humide. Naumann ([2]) a également obtenu cet acide en traitant l'acide bromobutyrique normal par une solution d'hydrate de baryte.

L'acide oxybutyrique, étant un acide diatomique et monobasique, peut, par conséquent, donner naissance à trois séries d'éthers avec un même alcool, suivant que le

([1]) *Comptes rendus*, t. LII, p. 1027; 1861.
([2]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 115; 1861.

radical alcoolique vient prendre la place de l'hydrogène acide ou de l'hydrogène alcoolique, ou même se substitue à la fois à l'un et à l'autre de ces atomes d'hydrogène.

Ainsi, avec l'alcool éthylique, par exemple, on devra pouvoir obtenir les trois éthers suivants : l'oxybutyrate d'éthyle, l'acide éthyloxybutyrique et l'éthyloxybutyrate d'éthyle, dont les formules seront les suivantes :

Oxybutyrate d'éthyle.	Acide éthyloxybutyrique.	Éthyloxybutyrate d'éthyle.
CH^3	CH^3	CH^3
|	|	|
CH^2	CH^2	CH^2
|	|	|
CH,OH	CH,OC^2H^5	CH,OC^2H^5
|	|	|
CO,OC^2H^5	CO,OH	CO,OC^2H^5

A l'inspection de ces formules, on voit immédiatement la différence de structure que présentent ces corps, dont deux, l'oxybutyrate d'éthyle et l'acide éthyloxybutyrique, sont isomères.

Dans ce qui va suivre, je m'occuperai des acides éthyloxybutyrique et méthyloxybutyrique, de leurs éthers et de leurs sels.

I. — Dérivés de l'acide éthyloxybutyrique normal.

Éthyloxybutyrate d'éthyle

$$CH^3 - CH^2 - CH,OC^2H^5 - CO,OC^2H^5.$$

Deux homologues de cet éther, l'éthylglycolate d'éthyle et l'éthyllactate d'éthyle, ont été obtenus, le premier par Heintz (1), en faisant réagir pendant quinze jours à 100 degrés de l'iodure d'éthyle sur de l'éthylglycolate de sodium en solution alcoolique, chassant l'alcool par dis-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 27; 1864.

tillation, reprenant par l'éther et rectifiant. L'équation de cette réaction est la suivante :

$$\underbrace{CH^2,OC^2H^5 - CO,ONa}_{\text{Éthylglycolate de sodium.}} + C^2H^5,I$$
$$= NaI + \underbrace{CH^2,OC^2H^5 - CO,OC^2H^5}_{\text{Éthylglycolate d'éthyle.}}.$$

Heintz [1] a reconnu que l'éthylglycolate d'éthyle se produisait aussi en petite quantité dans la distillation de l'acide éthylglycolique, qui se décompose partiellement à l'ébullition en acide glycolique et éthylglycolate d'éthyle, comme l'indique la formule suivante :

$$\underbrace{2(CH^2,OC^2H^5 - CO,OH)}_{\text{Acide éthylglycolique.}}$$
$$= \underbrace{CH^2,OH - CO,OH}_{\text{Acide glycolique.}} + \underbrace{CH^2,OC^2H^5 - CO,OC^2H^5}_{\text{Éthylglycolate d'éthyle.}}.$$

Henry [2] obtient plus facilement l'éthylglycolate d'éthyle en faisant réagir au réfrigérant ascendant l'éthylate de sodium en solution alcoolique sur l'éther monochloracétique, distillant l'alcool, reprenant par l'eau, séchant et rectifiant; l'équation de cette réaction est la suivante :

$$\underbrace{CH^2Cl - CO,OC^2H^5}_{\text{Chloracétate d'éthyle.}} + C^2H^5,ONa$$
$$= NaCl + \underbrace{CH^2,OC^2H^5 - CO,OC^2H^5}_{\text{Éthylglycolate d'éthyle.}}.$$

L'éthyllactate d'éthyle a été obtenu par M. Wurtz [3] en faisant réagir l'éthylate de sodium en solution alcoo-

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXIV, p. 473; 1861.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. IV, p. 720; 1871.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 169; 1860.

lique sur l'éther chlorolactique, chauffant au réfrigérant à reflux et distillant; on a la réaction suivante :

$$\underbrace{CH^3 - CH,Cl - CO,OC^2H^5}_{\text{Éther chlorolactique.}} + C^2H^5,ONa$$
$$= NaCl + \underbrace{CH^3 - CH,OC^2H^5 - CO,OC^2H^5}_{\text{Éthyllactate d'éthyle.}}.$$

MM. Wurtz et Friedel (¹) ont aussi obtenu cet éther en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le lactate d'éthyle potassé en présence de l'alcool, d'abord à la température ordinaire, puis à 100 degrés; l'équation de cette réaction est la suivante :

$$\underbrace{CH^3 - CH,OK - CO,OC^2H^5}_{\text{Lactate d'éthyle potassé.}} + C^2H^5,I$$
$$= KI + \underbrace{CH^3 - CH,OC^2H^5 - CO,OC^2H^5}_{\text{Éthyllactate d'éthyle.}}.$$

Enfin Boutlerow (²) a aussi obtenu l'éthyllactate d'éthyle en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'éthyllactate d'argent; on a

$$\underbrace{CH^3 - CH,OC^2H^5 - CO,OAg}_{\text{Éthyllactate d'argent.}} + C^2H^5,I$$
$$= AgI + \underbrace{CH^3 - CH,OC^2H^5 - CO,OC^2H^5}_{\text{Éthyllactate d'éthyle.}}.$$

Pour obtenir l'éthyloxybutyrate d'éthyle, j'ai employé une méthode analogue à celle suivie par M. Wurtz pour préparer l'éthyllactate d'éthyle. A cet effet, j'ai fait réagir le bromobutyrate d'éthyle normal sur l'éthylate de sodium en solution alcoolique; il se forme du bromure de sodium

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LXIII, p. 103; 1861.
(²) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 328; 1861.

et de l'éthyloxybutyrate d'éthyle, comme le montre la formule suivante :

$$\underbrace{CH^3 - CH^2 - CH,Br - CO,OC^2H^5}_{\text{Bromobutyrate d'éthyle.}} + C^2H^5,ONa$$

$$= NaBr + \underbrace{CH^3 - CH^2 - CH,OC^2H^5 - CO,OC^2H^5}_{\text{Éthyloxybutyrate d'éthyle.}}.$$

L'éther bromobutyrique employé pour ces recherches a été obtenu comme il suit.

On a préparé d'abord de l'acide bromobutyrique normal, comme l'ont indiqué MM. Friedel et Machuca ([1]), en faisant réagir en tubes, pendant cinq à six heures, à une température comprise entre 110 et 125 degrés, 2 atomes de brome sur 1 molécule d'acide butyrique normal ; il se fait de l'acide bromobutyrique et de l'acide bromhydrique. On a

$$\underbrace{CH^3 - CH^2 - CH^2 - CO,OH}_{\text{Acide butyrique.}} + Br^2$$

$$= \underbrace{CH^3 - CH^2 - CH,Br - CO,OH}_{\text{Acide bromobutyrique.}} + HBr.$$

Après refroidissement on ouvre les tubes, et on reçoit leur contenu, formé d'acide bromobutyrique et d'acide bromhydrique, dans de l'alcool absolu en poids égal à celui des acides ; on évite ainsi, autant qu'il est possible, les vapeurs d'acide bromhydrique, en même temps que l'on recueille la majeure partie de l'acide bromhydrique formé ; puis la solution alcoolique des acides est chauffée pendant quatre jours à 100 degrés en vase clos pour effectuer l'éthérification. Je préfère éthérifier l'acide bromobutyrique comme je viens de l'indiquer au lieu de l'éthérifier comme l'a fait M. Cahours ([2]), en faisant passer un courant d'a-

([1]) *Comptes rendus*, t. LII, p. 1027 ; 1861.
([2]) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 177 ; 1862.

cide chlorhydrique dans la solution alcoolique de l'acide bromobutyrique brut, car, en opérant comme je viens de le dire, on éthérifie en même temps l'acide bromhydrique, ce qui permet d'obtenir simultanément une quantité de bromure d'éthyle à peu près égale à celle du bromobutyrate d'éthyle. Le produit de la réaction est additionné d'eau; les éthers sont lavés avec une liqueur faible de potasse, séchés et rectifiés. On recueille d'abord le bromure d'éthyle qui bout à 40 degrés; puis l'on sépare entre 40 et 175 degrés un mélange de bromure d'éthyle, de butyrate d'éthyle et de bromobutyrate d'éthyle; enfin ce qui passe entre 175 et 185 degrés est du bromobutyrate d'éthyle normal.

Pour obtenir l'éthyloxybutyrate d'éthyle, on introduit par petites portions 100 grammes de sodium dans 1 litre d'alcool absolu renfermé dans un ballon communiquant avec un appareil à reflux, et on termine la dissolution du sodium à l'aide d'une douce chaleur. Après refroidissement, on ajoute par petites portions 780 grammes de bromobutyrate d'éthyle. Il se produit immédiatement un précipité de bromure de sodium, ce sel étant peu soluble dans l'alcool absolu; en même temps la liqueur s'échauffe fortement et entre d'elle-même en ébullition. Après avoir introduit tout le bromobutyrate d'éthyle, on termine la réaction en chauffant le mélange pendant huit heures environ au bain-marie, en faisant refluer les vapeurs dans le ballon. On distille ensuite au bain-marie l'alcool en excès; puis, après refroidissement, on ajoute de l'eau qui dissout le bromure de sodium et sépare un liquide plus léger que l'eau. On sépare ce liquide, on le sèche et on le rectifie. L'ébullition se maintient d'abord entre 80 et 85 degrés, puis la température s'élève rapidement jusqu'à 165 degrés et monte lentement jusqu'à 173 degrés. Par une nouvelle rectification du produit distillant entre 165 et 173 degrés, on obtient 460 grammes d'un éther

passant entre 166 et 170 degrés, ce qui est un rendement satisfaisant.

On obtient ainsi un liquide plus léger que l'eau, ayant pour densité à 19 degrés 0,930, très-mobile, très-peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther. Il possède une odeur agréable peu prononcée. Sa saveur est d'abord brûlante, puis elle devient assez semblable à celle du camphre, et finalement elle est agréablement aromatique et persiste assez longtemps. Il brûle avec une flamme éclairante un peu bleue.

Soumis à l'analyse, ce corps a donné les résultats suivants :

I.	0^{gr},387	ont fourni	0^{gr},359	d'eau et	0^{gr},844	d'acide carbonique
II.	0,252	»	0,233	»	0,549	»
III.	0,287	»	0,259	»	0,625	»
IV.	0,3585	»	0,331	»	0,7875	»

		Trouvé.			
	Calculé.	I.	II.	III.	IV.
C^8.....	60,00	59,47	59,41	59,39	59,91
H^{16}....	10,00	10,30	10,04	10,01	10,22
O^3.....	30,00	»	»	»	»
	100,00				

L'éther obtenu en traitant l'éthylate de sodium par le bromobutyrate d'éthyle est donc bien de l'éthyle oxybutyrate d'éthyle.

Acide éthyloxybutyrique

$$CH^3 - CH^2 - CH,OC^2H^5 - CO,OH.$$

On connaît plusieurs homologues de l'acide éthyloxybutyrique. Heintz a obtenu l'acide éthylglycolique (éthoxacétique) en traitant l'éthylate de sodium par l'acide monochloracétique ([1]); il se forme du chlorure de sodium,

---

([1]) *Poggendorff's Annalen*, t. CIX, p. 331; 1860.

de l'éthylglycolate de sodium et de l'alcool; l'équation de cette réaction est la suivante :

$$\underbrace{CH^2Cl - COOH}_{\text{Acide monochloracétique.}} + 2(C^2H^5ONa)$$

$$= NaCl + \underbrace{CH^2OC^2H^5 - COONa}_{\text{Éthylglycolate de sodium.}} + C^2H^5OH.$$

Le chlorure de sodium se sépare par des traitements à l'alcool fort; puis, afin d'obtenir l'acide éthylglycolique pur, Heintz transforme l'éthylglycolate de sodium en éthylglycolate de zinc à l'aide du sulfate de zinc, reprend par l'alcool, qui dissout l'éthylglycolate de zinc et laisse les sulfates insolubles; enfin il décompose l'éthylglycolate de zinc par l'hydrogène sulfuré.

M. Wurtz (1) a aussi obtenu un autre homologue de l'acide éthyloxybutyrique, l'acide éthyllactique, en saponifiant l'éthyllactate d'éthyle par la potasse, traitant l'éthyllactate de potasse formé par une quantité convenable d'acide sulfurique faible, reprenant par l'alcool et formant l'éthyllactate de chaux qui cristallise en mamelons, d'où il est facile d'en retirer l'acide éthyllactique.

MM. Hell et Lauber, en produisant l'acide crotonique par l'action de la potasse alcoolique sur l'acide bromobutyrique normal, ont observé qu'il se produisait, en outre, en très-faible quantité, un acide de consistance oléagineuse qu'ils supposaient être l'acide éthyloxybutyrique normal (2).

C'est à peu près la méthode de M. Wurtz que j'ai suivie pour obtenir l'acide éthyloxybutyrique. A cet effet, on porte à l'ébullition, pendant six heures environ, dans un appareil à reflux, volumes égaux d'éthyloxybutyrate

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 169; 1860.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 564; 1874.

d'éthyle, d'alcool à 95 degrés et de potasse caustique à 40 degrés en solution aqueuse. La saponification terminée, on évapore au bain-marie pour chasser l'alcool, on étend d'eau et on neutralise exactement la liqueur par de l'acide sulfurique faible; puis on ajoute du sulfate de zinc cristallisé, deux fois environ le poids de l'éther employé, et l'on évapore au bain-marie; une huile plus lourde que l'eau ne tarde pas à apparaître; elle augmente à mesure que la concentration s'effectue; lorsque la masse est réduite à un petit volume, on traite par l'alcool bouillant, qui laisse les sulfates de potasse et de zinc insolubles. On évapore la solution alcoolique jusqu'à sec et on reprend la masse par de l'alcool absolu, qui ne dissout que l'éthyloxybutyrate.

Une petite quantité de la solution alcoolique d'éthyloxybutyrate de zinc ayant été évaporée et incinérée, comme la cendre était un peu alcaline, la solution alcoolique d'éthyloxybutyrate de zinc fut évaporée à sec, reprise par l'eau, additionnée de sulfate de zinc, environ la dixième partie du sulfate employé primitivement, évaporée et reprise par l'alcool comme il a été dit plus haut.

Après distillation de l'alcool et dessiccation à 100 degrés, on obtient une masse solide poisseuse, légèrement ambrée, d'un aspect résineux et attirant l'humidité de l'air. Ce corps est l'éthyloxybutyrate de zinc.

Pour retirer l'acide éthyloxybutyrique de l'éthyloxybutyrate de zinc, il suffit de traiter par un courant d'hydrogène sulfuré la solution aqueuse de ce sel, de filtrer pour se débarrasser du sulfure de zinc, de chauffer la liqueur au bain-marie pour chasser l'hydrogène sulfuré, puis d'agiter avec de l'éther, qui s'empare de l'acide éthyloxybutyrique, de distiller l'éther et d'abandonner le résidu quelques jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

On obtient ainsi un liquide un peu huileux, plus lourd que l'eau, possédant une très-faible odeur, ayant une saveur

faiblement acide. Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

I. 0gr,283 de cet acide, après parfaite dessiccation dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, fournirent par la combustion 0gr,564 d'acide carbonique et 0gr,252 d'eau.

II. 0gr,290 fournirent 0gr,578 d'acide carbonique et 0gr,257 d'eau.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide éthyloxybutyrique.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^6........	54,54	54,35	54,36
H^{12}.......	10,00	9,89	9,84
O^3........	35,46	»	»
	100,00		

Éthyloxybutyrate de potassium

$$CH^3 - CH^2 - CHOC^2H^5 - COOK.$$

Pour obtenir l'éthyloxybutyrate de potasse, on saponifie l'éthyloxybutyrate d'éthyle par la potasse. A cet effet, on porte à l'ébullition au réfrigérant à reflux, pendant six heures environ, volumes égaux d'éthyloxybutyrate d'éthyle, d'alcool à 95 degrés et de potasse caustique à 40 degrés. La saponification terminée, on évapore au bain-marie pour chasser l'alcool, on étend d'eau, on neutralise exactement la liqueur par de l'acide sulfurique faible, on évapore à sec et l'on reprend par l'alcool ; le sulfate de potasse reste insoluble. On distille ensuite la solution alcoolique obtenue, on évapore à sec, on reprend par l'alcool absolu pour séparer les dernières traces de sulfate de potasse ; puis on chasse l'alcool, et, finalement, on abandonne au refroidissement. On obtient ainsi une

masse molle qui, sous le microscope, se montre formée de très-fines aiguilles réunies en rameaux.

L'éthyloxybutyrate de potasse est un sel très-déliquescent, très-soluble dans l'eau et l'alcool. Il peut être porté à 150 degrés sans subir d'altération et sans fondre.

Soumis à l'analyse, ce sel a fourni les résultats suivants :

I. $1^{gr},600$ de ce sel séché à 150 degrés ont laissé à l'incinération $0^{gr},651$ de carbonate de potasse.

II. $1^{gr},134$ ont fourni dans les mêmes conditions $0^{gr},465$ de carbonate de potasse.

Ces nombres conduisent à la composition de l'éthyloxybutyrate de potasse.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
K.........	22,98	23,02	23,20

Éthyloxybutyrate de sodium

$$CH^3 - CH^2 - CHOC^2H^5 - COONa.$$

L'éthyloxybutyrate de sodium s'obtient, soit en neutralisant exactement l'acide éthyloxybutyrique libre par le carbonate de soude, soit en précipitant exactement l'éthyloxybutyrate de baryum par le sulfate de soude, soit en saponifiant l'éthyloxybutyrate d'éthyle par la soude en présence de l'alcool, neutralisant exactement l'excès de soude par l'acide sulfurique, évaporant et reprenant par l'alcool.

L'éthyloxybutyrate de sodium est un sel incristallisable et déliquescent; il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'esprit de bois. Il est moins soluble dans l'alcool que l'éthyloxybutyrate de potassium.

Éthyloxybutyrate de baryum

$$(CH^3 - CH^2 - CHOC^2H^5 - COO)^2Ba.$$

L'éthyloxybutyrate de baryum s'obtient le plus commo-

dément en ajoutant un excès d'une solution de baryte caustique à de l'acide éthyloxybutyrique, enlevant l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, filtrant et évaporant.

On obtient ainsi une masse dure, résineuse, cassante. Ce sel est incristallisable, soluble dans l'eau et l'alcool; il est déliquescent.

Soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

0gr,654 de ce sel, après dessiccation, ont fourni 0gr,327 de carbonate de baryte, ce qui conduit à la composition de l'éthyloxybutyrate de baryum.

	Calculé.	Trouvé.
Ba.............	34,33	34,66

Éthyloxybutyrate de zinc

$$(CH^3 - CH^2 - CHOC^2H^5 - CO^2O)^2Zn.$$

La préparation de l'éthyloxybutyrate de zinc a été indiquée plus haut au sujet de la préparation de l'acide éthyloxybutyrique. Ce sel a l'aspect de la résine; il est incristallisable, il attire l'humidité de l'air et il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Éthyloxybutyrate cuivrique

$$(CH^3 - CH^2 - CHOC^2H^5 - COO)^2Cu.$$

L'éthyloxybutyrate cuivrique s'obtient en décomposant une solution d'éthyloxybutyrate de baryum par une solution de sulfate de cuivre en léger excès, filtrant, évaporant à sec et reprenant par l'alcool; on évapore ensuite l'alcool et l'on termine l'évaporation dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient une masse visqueuse d'un vert très-foncé. Ce sel est peu soluble dans l'eau, mais il est surtout soluble dans l'alcool et l'éther.

Éthyloxybutyrate d'argent

$$CH^3 - CH^2 - CHOC^2H^5 - COOAg.$$

L'éthyloxybutyrate de potassium en solution moyenne-

ment concentrée donne, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc volumineux d'éthyloxybutyrate d'argent.

Pour obtenir ce sel cristallisé, on précipite une solution concentrée d'éthyloxybutyrate de potassium ou de sodium par une solution de nitrate d'argent en léger excès; on recueille le précipité blanc sur un filtre, on le lave avec une petite quantité d'eau froide, on le dissout rapidement dans une quantité convenable d'eau bouillante, et l'on abandonne, à l'abri de la lumière, la solution dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. L'éthyloxybutyrate d'argent se dépose sous forme de petits mamelons rayonnés; par une nouvelle cristallisation dans les mêmes conditions, on l'obtient parfaitement pur. L'éthyloxybutyrate d'argent brunit très-rapidement sous l'action de la lumière; il ne contient pas d'eau de cristallisation. Les solutions de ce sel ne peuvent être évaporées que dans le vide et à l'abri de la lumière, car, même au bain-marie, elles éprouvent une forte décomposition. Cependant ce sel peut être dissous rapidement dans l'eau bouillante en n'éprouvant qu'une faible décomposition.

Soumis à l'analyse, ce sel a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},281$ de ce sel ont laissé à l'incinération $0^{gr},128$ d'argent.

II. $0^{gr},268$ ont fourni, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, $0^{gr},2925$ d'acide carbonique et $0^{gr},118$ d'eau.

Ces nombres conduisent à la composition de l'éthyloxybutyrate d'argent.

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
C^6........	30,14	»	29,77
H^{11}.......	4,60	»	4,89
Ag........	45,18	45,55	»
O^3........	20,08	»	»
	100,00		

Éthyloxybutyrate de méthyle

$$CH^3 - CH^2 - CH, OC^2H^5 - CO, OCH^3.$$

Pour obtenir l'éthyloxybutyrate de méthyle, j'ai suivi une méthode employée par Heintz ([1]) pour obtenir l'éthylglycolate d'éthyle (éthoxacétate d'éthyle de Heintz), *et* par Siemens ([2]) pour obtenir l'amylglycolate d'éthyle (amoxacétate d'éthyle) et l'éthylglycolate d'amyle (éthoxacétate d'amyle); cette méthode consiste à traiter à 100 degrés en vase clos une solution alcoolique du sel de sodium de l'acide dont on veut obtenir l'éther par les iodures des alcools. Ainsi Heintz a obtenu l'éthylglycolate d'éthyle en traitant une solution alcoolique d'éthylglycolate de sodium par l'iodure d'éthyle; la formule suivante rend compte de la réaction :

$$\underbrace{CH^2, OC^2H^5 - CO, ONa}_{\text{Éthylglycolate de sodium.}} + C^2H^5I$$

$$= NaI + \underbrace{CH^2, OC^2H^5 - CO, OC^2H^5.}_{\text{Éthylglycolate d'éthyle.}}$$

Pour obtenir l'éthyloxybutyrate de méthyle, on chauffe à 100 degrés en vase clos, pendant dix jours, une solution concentrée d'éthyloxybutyrate de sodium dans l'esprit de bois sec, renfermant 9 parties de ce sel, avec de l'iodure de méthyle 7 parties, de manière à employer un excès d'éthyloxybutyrate de sodium. Il se forme de l'iodure de sodium et de l'éthyloxybutyrate de méthyle, comme l'indique la formule suivante :

$$\underbrace{CH^3 - CH^2 - CH, OC^2H^5 - CO, ONa}_{\text{Éthyloxybutyrate de sodium.}} + CH^3I$$

$$= NaI + \underbrace{CH^3 - CH^2 - CH, OC^2H^5 - CO, OCH^3}_{\text{Ethyloxybutyrate de méthyle.}}$$

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 27; 1864.

([2]) SIEMENS, *Ueber die Amoxacetsaure in ihr Verbindungen*. Göttingen; 1861. — *Poggendorff's Annalen*, t. CXIV, p. 446; 1861.

Après refroidissement, on distille au bain-marie pour chasser la majeure partie de l'esprit de bois; puis, après refroidissement, on traite le résidu par l'eau. L'iodure de sodium se dissout et l'éther se rassemble à la partie supérieure du liquide; on le sépare, on le sèche sur du carbonate de potasse, on l'abandonne dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique pour lui enlever les dernières traces d'esprit de bois qu'il peut encore renfermer, puis on le distille.

Soumis à l'analyse, cet éther a fourni les résultats suivants :

0gr,462 ont fourni 0gr,4005 d'eau et 0gr,976 d'acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la composition de l'éthyloxybutyrate de méthyle :

	Calculé.	Trouvé.
C^7	57,53	57,61
H^{14}	9,59	9,63
O^3	32,88	»
	100,00	

L'éthyloxybutyrate de méthyle est un liquide mobile, incolore, moins lourd que l'eau, insoluble dans ce liquide, soluble en toutes proportions dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther. Il possède une saveur agréable et une saveur brûlante. Il bout entre 156 et 158 degrés.

Dans la préparation de l'éthyloxybutyrate de méthyle, il est absolument nécessaire d'employer une solution d'éthyloxybutyrate de sodium dans l'esprit de bois, et non pas une solution d'éthyloxybutyrate de sodium dans l'alcool ordinaire, car, si l'on employait une solution d'éthyloxybutyrate de sodium dans l'alcool ordinaire, il se produirait, outre l'éthyloxybutyrate de méthyle, de l'éthyloxybutyrate d'éthyle.

Éthyloxybutyramide

$CH^3 - CH^2 - CHOC^2H^5 - COAzH^2$.

On connaît plusieurs homologues de l'éthyloxybutyramide; Heintz a obtenu l'éthylglycolamide ([1]) (éthoxacétamide de Heintz) en traitant à froid l'éthylglycolate d'éthyle par un excès d'ammoniaque aqueuse contenant un peu d'alcool. En laissant la liqueur claire s'évaporer spontanément au-dessus de l'acide sulfurique, il se forme des cristaux d'éthylglycolamide qui sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

M. Wurtz ([2]), soit en abandonnant à froid pendant plusieurs jours de l'éthyllactate d'éthyle avec de l'ammoniaque, soit en chauffant en vase clos à 100 degrés de l'éthyllactate d'éthyle avec une solution alcoolique d'ammoniaque, a obtenu dans les deux cas des cristaux d'éthyllactamide, corps soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Pour obtenir l'éthyloxybutyramide, on chauffe en vase clos à 100 degrés, pendant trois jours, de l'éthyloxybutyrate d'éthyle avec trois fois son volume d'une solution concentrée d'ammoniaque dans l'alcool absolu. Après refroidissement, on abandonne le produit de la réaction dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il soit réduit à un petit volume; puis on traite par l'eau, qui sépare quelques gouttes huileuses, et l'on abandonne la solution aqueuse dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Il se dépose des lamelles cristallines transparentes ayant plusieurs millimètres de côté. On purifie ces cristaux en les faisant recristalliser dans les mêmes conditions pour les séparer d'une autre substance qui s'était déposée en petits grains mamelonnés, en même temps que les lamelles, dans la première cristallisation. Le corps en mamelons se trouvait en trop faible quantité pour pouvoir être examiné.

([1]) *Annalen der Chemie und Phamacie*, t. CXXIX, p. 27; 1864.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 161; 1860.

Les lamelles, après dessiccation dans le vide, fournirent à l'analyse les résultats suivants :

I. 0gr,281 brûlés avec de l'oxyde de cuivre fournirent 0gr,561 d'acide carbonique et 0gr,265 d'eau.

II. 0gr,308 fournirent 30 centimètres cubes d'azote à la température de 22 degrés et sous la pression de 759 millimètres.

Ces nombres conduisent à la composition de l'éthyloxybutyramide.

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
C^6........	54,96	54,44	»
H^{13}........	9,92	10,47	»
Az........	10,69	»	11,00
O^2........	24,43	»	»
	100,00		

L'éthyloxybutyramide est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Cette amide s'obtient le plus facilement cristallisée en belles lamelles, par évaporation spontanée de sa dissolution dans l'eau. Elle ne peut être séchée que dans le vide, car, chauffée à 100 degrés à l'étuve, elle se volatilise en répandant d'épaisses vapeurs. Lorsqu'on la chauffe, elle fond entre 68 et 69 degrés, en donnant naissance à un liquide incolore qui se solidifie de nouveau par le refroidissement en une masse blanche cristalline (caractère que possède également l'éthyllactamide). Chauffée plus fortement, elle entre en ébullition, se sublime en s'altérant partiellement et développe une odeur forte. Enfin, chauffée légèrement avec de la potasse, elle dégage de l'ammoniaque. On voit, d'après tous ces caractères, que l'éthyloxybutyramide offre les plus grandes analogies avec ses homologues, l'éthylglycolamide et l'éthyllactamide.

Éthyloxybutyramide

$$CH^3 - CH^2 - CHOC^2H^5 - COAzH^2.$$

On connaît plusieurs homologues de l'éthyloxybutyramide; Heintz a obtenu l'éthylglycolamide ([1]) (éthoxacétamide de Heintz) en traitant à froid l'éthylglycolate d'éthyle par un excès d'ammoniaque aqueuse contenant un peu d'alcool. En laissant la liqueur claire s'évaporer spontanément au-dessus de l'acide sulfurique, il se forme des cristaux d'éthylglycolamide qui sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

M. Wurtz ([2]), soit en abandonnant à froid pendant plusieurs jours de l'éthyllactate d'éthyle avec de l'ammoniaque, soit en chauffant en vase clos à 100 degrés de l'éthyllactate d'éthyle avec une solution alcoolique d'ammoniaque, a obtenu dans les deux cas des cristaux d'éthyllactamide, corps soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Pour obtenir l'éthyloxybutyramide, on chauffe en vase clos à 100 degrés, pendant trois jours, de l'éthyloxybutyrate d'éthyle avec trois fois son volume d'une solution concentrée d'ammoniaque dans l'alcool absolu. Après refroidissement, on abandonne le produit de la réaction dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il soit réduit à un petit volume; puis on traite par l'eau, qui sépare quelques gouttes huileuses, et l'on abandonne la solution aqueuse dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Il se dépose des lamelles cristallines transparentes ayant plusieurs millimètres de côté. On purifie ces cristaux en les faisant recristalliser dans les mêmes conditions pour les séparer d'une autre substance qui s'était déposée en petits grains mamelonnés, en même temps que les lamelles, dans la première cristallisation. Le corps en mamelons se trouvait en trop faible quantité pour pouvoir être examiné.

([1]) *Annalen der Chemie und Phamacie*, t. CXXIX, p. 27; 1864.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIX, p. 161; 1860.

Les lamelles, après dessiccation dans le vide, fournirent à l'analyse les résultats suivants :

I. 0gr,281 brûlés avec de l'oxyde de cuivre fournirent 0gr,561 d'acide carbonique et 0gr,265 d'eau.

II. 0gr,308 fournirent 30 centimètres cubes d'azote à la température de 22 degrés et sous la pression de 759 millimètres.

Ces nombres conduisent à la composition de l'éthyloxybutyramide.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^6........	54,96	54,44	»
H^{13}........	9,92	10,47	»
Az........	10,69	»	11,00
O^2........	24,43	»	»
	100,00		

L'éthyloxybutyramide est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Cette amide s'obtient le plus facilement cristallisée en belles lamelles, par évaporation spontanée de sa dissolution dans l'eau. Elle ne peut être séchée que dans le vide, car, chauffée à 100 degrés à l'étuve, elle se volatilise en répandant d'épaisses vapeurs. Lorsqu'on la chauffe, elle fond entre 68 et 69 degrés, en donnant naissance à un liquide incolore qui se solidifie de nouveau par le refroidissement en une masse blanche cristalline (caractère que possède également l'éthyllactamide). Chauffée plus fortement, elle entre en ébullition, se sublime en s'altérant partiellement et développe une odeur forte. Enfin, chauffée légèrement avec de la potasse, elle dégage de l'ammoniaque. On voit, d'après tous ces caractères, que l'éthyloxybutyramide offre les plus grandes analogies avec ses homologues, l'éthylglycolamide et l'éthyllactamide.

II. — Dérivés de l'acide méthyloxybutyrique normal.

Après avoir fait l'étude de l'acide éthyloxybutyrique normal, j'ai été naturellement conduit à entreprendre l'étude de l'acide méthyloxybutyrique normal. J'ai donc été conduit à préparer un des éthers de l'acide méthyloxybutyrique, afin de pouvoir obtenir cet acide. Comme j'avais à ma disposition une certaine quantité de bromobutyrate d'éthyle, j'ai cherché à obtenir le méthyloxybutyrate d'éthyle. Je vais décrire la préparation de cet éther.

Méthyloxybutyrate d'éthyle

$$CH^3 - CH^2 - CH,OCH^3 - CO,OC^2H^5.$$

Pour obtenir le méthyloxybutyrate d'éthyle, on fait réagir le bromobutyrate d'éthyle sur le méthylate de sodium. A cet effet, dans 370 grammes d'esprit de bois parfaitement sec, contenu dans un ballon en communication avec un réfrigérant à reflux, on introduit lentement 37 grammes de sodium; le sodium se dissout d'abord rapidement, puis on chauffe au bain-marie, afin d'effectuer la dissolution complète du métal. Après refroidissement, on ajoute lentement 290 grammes de bromure d'éthyle : il se produit immédiatement un précipité de bromure de sodium peu soluble dans l'esprit de bois; en même temps le mélange s'échauffe fortement et entre de lui-même en ébullition; lorsque l'action est calmée, on chauffe pendant huit à dix heures au bain-marie pour terminer la réaction en faisant refluer les vapeurs dans le ballon. La réaction est exprimée par la formule suivante :

$$\underbrace{CH^3 - CH^2 - CHBr - CO,OC^2H^5}_{\text{Bromobutyrate d'éthyle.}} + CH^3,ONa$$

$$= NaBr + \underbrace{CH^3 - CH^2 - CH,OCH^3 - CO,OC^2H^5}_{\text{Méthyloxybutyrate d'éthyle.}}$$

On distille ensuite au bain-marie pour séparer l'esprit de bois, puis, après refroidissement, on ajoute de l'eau au résidu; le bromure de sodium se dissout et l'éther se rassemble à la partie supérieure du liquide; on le sépare, on le lave à l'eau, on le sèche sur du carbonate de potasse et on le distille. L'ébullition commence avant 100 degrés, mais la température s'élève rapidement et la majeure partie du produit passe entre 140 et 160 degrés.

Ce produit, soumis à de nouvelles rectifications, distille en majeure partie entre 145 et 155 degrés, mais sans présenter un point d'ébullition fixe.

On obtient ainsi un liquide plus léger que l'eau, mobile, à peine soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. Il possède une odeur qui n'est pas désagréable. Il brûle facilement en donnant une flamme éclairante un peu bleue.

Soumis à l'analyse, ce corps a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},370$ de cet éther, brûlés avec l'oxyde de cuivre, donnèrent $0^{gr},751$ d'acide carbonique et $0^{gr},3415$ d'eau.

II. $0^{gr},3955$ donnèrent, dans les mêmes conditions, $0^{gr},803$ d'acide carbonique et $0^{gr},3415$ d'eau.

III. $0^{gr},407$ fournirent $0^{gr},827$ d'acide carbonique et $0^{gr},3575$ d'eau.

IV. $0^{gr},355$ fournirent $0^{gr},7215$ d'acide carbonique et $0^{gr},312$ d'eau.

Ces nombres ne conduisent pas à la composition du méthyloxybutyrate d'éthyle, mais il résulte, d'après le tableau suivant, que l'analyse assigne à l'éther obtenu une composition intermédiaire entre celle du méthyloxybutyrate d'éthyle et celle du méthyloxybutyrate de méthyle, dont la formule est

$$CH^3-CH^2-CH,OCH^3-CO,OCH^3.$$

	Calculé ($C^7H^{14}O^3$).	Trouvé. I.	II.	III.	IV.	Calculé ($C^6H^{12}O^3$).
C.....	57,53	55,36	55,37	55,42	55,44	54,54
H....	9,59	9,75	9,59	9,75	9,79	10,00
O.....	32,88	»	»	»	»	35,46
	100,00					100,00

D'après ces nombres, on voit, en outre, que le méthyloxybutyrate de méthyle doit dominer dans le produit obtenu; or, le méthyloxybutyrate de méthyle devrait se produire en faisant réagir sur le méthylate de sodium le bromobutyrate de méthyle, comme l'indique la formule suivante :

$$\underbrace{CH^3-CH^2-CH,Br-CO,OCH^3}_{\text{Bromobutyrate de méthyle.}}+CH^3,ONa$$

$$=NaBr+\underbrace{CH^3-CH^2-CH,OCH^3-CO,OCH^3}_{\text{Méthyloxybutyrate de méthyle.}}.$$

Mais ce n'est pas ici le cas, puisqu'on a fait réagir sur le méthylate de sodium le bromobutyrate d'éthyle. Cependant on peut se rendre compte de la formation de méthyloxybutyrate de méthyle dans la préparation du méthyloxybutyrate d'éthyle, si l'on réfléchit à ce qu'on a fait réagir le bromobutyrate d'éthyle sur le méthylate de sodium en présence d'un grand excès d'esprit de bois; or cet esprit de bois en excès a dû réagir sur le méthyloxybutyrate d'éthyle formé, pour donner naissance à du méthyloxybutyrate de méthyle et à de l'alcool éthylique, comme l'indique la formule suivante :

$$\underbrace{CH^3-CH^2-CH,OCH^3-CO,OC^2H^5}_{\text{Méthyloxybutyrate d'éthyle.}}+\underbrace{CH^3,OH}_{\text{Esprit de bois.}}$$

$$=\underbrace{C^2H^5,OH}_{\text{Alcool.}}+\underbrace{CH^3-CH^2-CH,OCH^3-CO,OCH^3}_{\text{Méthyloxybutyrate de méthyle.}}.$$

Cette réaction serait due à une action de masse, et, comme l'esprit de bois était en grand excès, puisque le méthylate de sodium se trouvait dissous dans l'esprit de bois, le méthyloxybutyrate de méthyle doit dominer dans le mélange, ce qui est conforme aux nombres trouvés par l'analyse.

Cette décomposition d'un éther par un alcool n'est pas un fait isolé; on sait, depuis les travaux de MM. Friedel et Crafts ([1]), qu'un alcool peut réagir sur un éther composé d'alcool différent, pour former un éther de l'alcool réagissant et donner naissance à l'alcool de l'éther sur lequel réagit l'alcool, et que cette action est due à une action de masse. En effet, MM. Friedel et Crafts, dans le Mémoire cité plus haut, ont montré qu'en distillant à plusieurs reprises, ou mieux en chauffant en tubes de l'alcool amylique avec de l'éther silicique, il se formait une notable quantité d'alcool éthylique, avec production de silicate d'amyle. Il en est de même pour l'acétate d'éthyle et l'alcool amylique. Ils ont démontré en outre l'action de masse en faisant réagir d'une part l'alcool éthylique sur l'iodure d'amyle et d'autre part l'alcool amylique sur l'iodure d'éthyle.

MM. Friedel et Crafts sont arrivés à découvrir l'action des alcools sur les éthers, en cherchant à obtenir l'éther silicique mixte triéthylique-mono-amylique en faisant réagir l'alcool amylique sur la monochlorhydrine triéthylsilicique. Ils observèrent la formation d'un corps bouillant à une température plus élevée et plus riche en carbone que le corps cherché. Ils eurent alors l'idée d'admettre que l'alcool amylique avait pu réagir sur l'éther formé et que le groupe amyle avait dû prendre la place d'une partie de l'éthyle. C'est après cette observation qu'ils étudièrent l'action des alcools sur les éthers.

([1]) *Répertoire de Chimie pure*, t. V, p. 597; 1863. *Bulletin de la Société chimique*, t. II, p. 100; 1864.

Les conditions dans lesquelles on a fait réagir le bromobutyrate d'éthyle sur le méthylate de sodium dissous dans l'esprit de bois sont analogues aux conditions dans lesquelles se sont trouvés MM. Friedel et Crafts en faisant réagir l'alcool amylique sur la chlorhydrine triéthylsilicique. On peut donc admettre, comme ces chimistes l'ont fait pour l'éther silicique triéthylmonoamylique que le méthyloxybutyrate d'éthyle obtenu en faisant réagir le bromobutyrate d'éthyle sur le méthylate de sodium dissous dans l'esprit de bois a été en partie décomposé par l'esprit de bois en excès en donnant naissance à du méthyloxybutyrate de méthyle et à de l'alcool éthylique.

S'il en est réellement ainsi, en saponifiant l'éther obtenu on doit obtenir de l'acide méthyloxybutyrique; c'est en effet ce que démontre l'expérience suivante.

Pour vérifier cette hypothèse, on porte à l'ébullition pendant huit à dix heures, dans un appareil à reflux, volumes égaux de l'éther obtenu, de potasse concentrée et d'alcool ordinaire; puis on étend d'eau, on évapore au bain-marie pour chasser l'alcool, on neutralise exactement la potasse en excès par de l'acide sulfurique faible. On ajoute ensuite 50 grammes de sulfate de zinc cristallisé, et l'on évapore au bain-marie; du sulfate de potasse se dépose, et il se produit un corps visqueux. On reprend par l'alcool bouillant; le corps visqueux se dissout et les sulfates restent insolubles. On évapore ensuite la solution alcoolique jusqu'à sec, on reprend le résidu par l'eau, on ajoute à la liqueur 10 grammes de sulfate de zinc cristallisé, on évapore à sec et l'on reprend la masse par l'alcool absolu bouillant, qui ne dissout que le sel organique. (Cette nouvelle addition de sulfate de zinc a pour but de transformer en sel de zinc le sel organique de potassium qui aurait pu avoir échappé lors du premier traitement par le sulfate de zinc.) Après évaporation de l'alcool, on obtient un corps

présentant un aspect résineux, semblable à celui de l'éthyloxybutyrate de zinc.

Pour obtenir l'acide contenu dans ce sel de zinc, il suffit de traiter sa solution aqueuse par un courant d'hydrogène sulfuré, de filtrer pour se débarrasser du sulfure de zinc, de chauffer la liqueur au bain-marie pour chasser l'hydrogène sulfuré, puis d'agiter avec de l'éther, de distiller l'éther et d'abandonner le résidu de la distillation pendant quelques jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

L'acide ainsi obtenu, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},426$ de ce corps fournirent $0^{gr},346$ d'eau et $0^{gr},789$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},3765$ fournirent $0^{gr},302$ d'eau et $0^{gr},7035$ d'acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide méthyloxybutyrique.

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
C^5........	50,84	50,51	50,91
H^{10}.......	8,47	8,99	8,91
O^3........	40,69	»	»
	100,00		

D'après cette analyse, on voit que l'hypothèse que j'ai émise dans ce qui précède sur la nature du produit éthéré obtenu en faisant réagir le bromobutyrate d'éthyle normal sur le méthylate de sodium en solution dans l'esprit de bois se trouve complétement justifiée, puisqu'en saponifiant les éthers obtenus on obtient de l'acide méthyloxybutyrique. J'indiquerai plus loin la préparation à l'état de pureté des éthers éthylique et méthylique de l'acide méthyloxybutyrique.

Acide méthyloxybutyrique

$$CH^3 - CH^2 - CH, OCH^3 - CO, OH.$$

L'acide méthyloxybutyrique, dont l'analyse et les propriétés ont été indiquées plus haut, constitue un liquide légèrement huileux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il possède une forte réaction acide, une saveur légèrement acide et douce en même temps. Son odeur n'est pas désagréable, sans toutefois être agréable.

Avec l'acide pur on peut facilement former les méthyloxybutyrates.

Méthyloxybutyrate de potassium

$$CH^3 - CH^2 - CH, OCH^3 - CO, OK.$$

Le méthyloxybutyrate de potassium s'obtient pur en traitant une solution aqueuse de méthyloxybutyrate de baryum par une solution de sulfate de potasse en léger excès, évaporant à sec et reprenant par l'alcool absolu, qui ne dissout que le méthyloxybutyrate de potassium. Ce sel est très-soluble dans l'eau et l'alcool; il est incristallisable.

Méthyloxybutyrate de sodium

$$CH^3 - CH^2 - CH, OCH^3 - CO, ONa.$$

Le méthyloxybutyrate de sodium s'obtient en précipitant une solution aqueuse de méthyloxybutyrate de baryum par une solution de sulfate de sodium en léger excès, filtrant pour séparer le sulfate de baryte formé, évaporant la liqueur à sec et reprenant par l'alcool absolu, qui ne dissout que le méthyloxybutyrate de sodium.

Le méthyloxybutyrate de sodium est un sel déliquescent incristallisable, qui peut être desséché à 150 degrés sans éprouver d'altération. Ce sel, soumis à une température plus élevée, fond, noircit et se décompose en laissant un abondant dépôt de charbon. Il est moins soluble dans l'alcool que le méthyloxybutyrate de potassium.

Soumis à l'analyse, ce sel a fourni les résultats suivants :

$0^{gr},559$ ont laissé à l'incinération $0^{gr},216$ de carbonate de soude, ce qui conduit à la composition du méthyloxybutyrate de sodium.

	Calculé.	Trouvé.
Na	16,42	16,76

Méthyloxybutyrate de baryum

$$(CH^3 - CH^2 - CH, OCH^3 - CO, O)^2Ba.$$

Le méthyloxybutyrate de baryum s'obtient en ajoutant un léger excès d'une solution de baryte caustique à une solution aqueuse d'acide méthyloxybutyrique, enlevant l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, portant à l'ébullition, filtrant et évaporant la liqueur au bain-marie. On obtient un produit très-visqueux, presque solide, qui, après dessiccation à 120 degrés, est solide et possède alors un aspect cireux. Ce sel est très-soluble dans l'eau et l'alcool.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

$1^{gr},1345$ de ce sel séché à 120 degrés ont fourni $0^{gr},607$ de carbonate de baryte.

	Calculé.	Trouvé.
Ba	36,93	37,17

Méthyloxybutyrate de zinc

$$(CH^3 - CH^2 - CH, OCH^3 - CO, O)^2Zn.$$

La préparation de ce sel a été indiquée plus haut; il sert à préparer l'acide méthyloxybutyrique. Mais on peut obtenir le méthyloxybutyrate de zinc beaucoup plus pur en précipitant une solution aqueuse de méthyloxybutyrate de baryum par un léger excès de sulfate de zinc, filtrant pour séparer le sulfate de baryte formé, évaporant à sec la liqueur et reprenant par l'alcool absolu, qui ne dissout que

le méthyloxybutyrate de zinc. Après évaporation de la solution alcoolique, on obtient un sel incristallisable, ayant un aspect résineux, transparent, un peu ambré, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est plus soluble dans l'eau que l'éthyloxybutyrate de zinc.

Soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

$0^{gr},5515$, après dessiccation à 120 degrés, laissèrent à l'incinération $0^{gr},1515$ d'oxyde de zinc, ce qui correspond à la composition du méthyloxybutyrate de zinc.

	Calculé.	Trouvé.
Zn.............	21,79	22,05

Méthyloxybutyrate d'argent

$$CH^3 - CH^2 - CH, OCH^3 - CO, OAg.$$

Une solution étendue de méthyloxybutyrate de sodium n'est pas troublée lorsqu'on y ajoute une solution de nitrate d'argent.

Pour obtenir le méthyloxybutyrate d'argent, on ajoute un excès de nitrate d'argent à une solution étendue et froide de méthyloxybutyrate de sodium. Ce mélange ne peut être évaporé, même au bain-marie, sans subir une notable décomposition; mais, évaporé lentement dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique et à l'abri de la lumière, il laisse déposer un sel mamelonné fortement coloré. Après purification par des lavages à l'eau froide, on dissout rapidement ce sel dans l'eau bouillante; la solution, mise à évaporer dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique et à l'abri de la lumière, fournit cette fois un sel très-peu coloré, qui se présente sous la forme de petits grains mamelonnés. Le méthyloxybutyrate de méthyle est peu soluble dans l'eau; il brunit rapidement à la lumière. Enfin, il présente les plus grandes analogies avec l'éthyloxybutyrate d'argent; il cristallise plus facilement que ce dernier sel et se dissout aussi un peu plus facilement dans l'eau.

Soumis à l'analyse, le méthyloxybutyrate d'argent a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},415$ ont fourni $0^{gr},4075$ d'acide carbonique et $0^{gr},165$ d'eau.

II. $0^{gr},214$ de ce sel ont laissé, par l'incinération, $0^{gr},1025$ d'argent.

Ces nombres conduisent à la composition du méthyloxybutyrate d'argent.

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
C^4........	26,67	26,77	»
H^9........	4,00	4,41	»
Ag........	48,00	»	47,89
O^3........	21,33	»	»
	100,00		

Méthyloxybutyrate d'éthyle

$$CH^3 - CH^2 - CH,OCH^3 - CO,OC^2H^5.$$

Dans ce qui précède on a vu que, en traitant par le bromobutyrate d'éthyle le méthylate de sodium dissous dans l'esprit de bois, on obtenait un mélange de méthyloxybutyrate d'éthyle et de méthyloxybutyrate de méthyle, à l'aide duquel on est parvenu à obtenir par la saponification l'acide méthyloxybutyrique et les méthyloxybutyrates purs. Il était important d'obtenir à l'état de pureté ces deux éthers.

Pour obtenir le méthyloxybutyrate d'éthyle pur, j'ai suivi le procédé que j'ai employé pour obtenir l'éthyloxybutyrate d'éthyle. Pour cela on fait réagir en vase clos pendant dix jours à 100 degrés, sur une solution de méthyloxybutyrate de sodium dans l'alcool absolu, de l'iodure d'éthyle; il se forme de l'iodure de sodium et du méthyl-

oxybutyrate d'éthyle, comme l'indique l'équation suivante :

$$\underbrace{CH^3-CH^2-CH,OCH^3-CO,ONa}_{\text{Méthyloxybutyrate de sodium.}}+C^2H^5,I$$

$$=NaI+\underbrace{CH^3-CH^2-CH,OCH^3-CO,OC^2H^5}_{\text{Méthyloxybutyrate d'éthyle.}}$$

Pour produire cette réaction, on doit prendre plus de méthyloxybutyrate de sodium que ne l'indique la formule précédente ; on prend 8 parties de méthyloxybutyrate de sodium et 7 parties d'iodure d'éthyle. Après refroidissement on distille pour chasser l'alcool, puis on traite le résidu par l'eau; l'iodure de sodium se dissout et le méthyloxybutyrate d'éthyle se rassemble à la partie supérieure du liquide ; on le sépare, on le lave à l'eau, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le distille.

Cet éther, soumis à l'analyse, a fourni les résultats suivants :

$0^{gr},283$ ont fourni $0^{gr},5955$ d'acide carbonique et $0^{gr},250$ d'eau.

Ces nombres conduisent à la composition du méthyloxybutyrate d'éthyle :

	Calculé.	Trouvé.
C^7	57,53	57,38
H^{14}	9,59	9,81
O^3	32,88	»
	100,00	

Le méthyloxybutyrate d'éthyle est un liquide mobile, incolore, très-peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther ; il a une saveur brûlante et une odeur agréable. Cet éther est plus léger que l'eau. Il distille complétement entre 159 et 161 degrés.

Méthyloxybutyrate de méthyle

$$CH^3 - CH^2 - CH, OCH^3 - CO, OCH^3$$

Pour obtenir le méthyloxybutyrate de méthyle, on pourrait traiter le méthyloxybutyrate de sodium dissous dans l'esprit de bois par l'iodure de méthyle; mais on peut obtenir plus rapidement le méthyloxybutyrate de méthyle en traitant le bromobutyrate de méthyle par le méthylate de sodium. C'est cette dernière méthode que je préfère.

Pour produire le méthyloxybutyrate de méthyle, j'ai d'abord préparé du bromobutyrate de méthyle, et, comme cet éther n'a pas encore été décrit à ma connaissance, je vais indiquer brièvement sa préparation et ses propriétés.

Pour obtenir le bromobutyrate de méthyle, on introduit dans 4 parties d'esprit de bois bien sec 5 parties du produit brut de l'action du brome sur l'acide butyrique normal, lequel est formé d'acide bromhydrique et d'acide bromobutyrique; puis on porte le mélange à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant six à huit heures, ou bien, si l'on veut obtenir en même temps du bromure de méthyle, on chauffe le mélange en vase clos à 100 degrés pendant trois jours. Dans l'un et l'autre cas, après refroidissement, on précipite le produit éthéré par l'eau, on le lave avec une solution faible de potasse, on le sèche sur du carbonate de potasse et on le rectifie. Pendant cette distillation, le bromobutyrate de méthyle brut subit une légère décomposition en devenant acide. On le lave de nouveau avec une solution faible de potasse, on le sèche et on le rectifie en ne recueillant que ce qui passe au-dessus de 165 degrés. La majeure partie passe entre 165 et 172 degrés, sans presque s'altérer cependant; vers la fin de la distillation, il se produit une très-petite quantité d'acide bromhydrique.

Cet éther, soumis à l'analyse, a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},718$, chauffés en tube à 180 degrés avec de l'acide ni-

trique et du nitrate d'argent, fournirent $0^{gr},749$ de bromure d'argent.

II. $0^{gr},812$, traités dans les mêmes conditions, fournirent $0^{gr},849$ de bromure d'argent.

III. $0^{gr},597$, par la combustion avec du chromate de plomb, fournirent $0^{gr},279$ d'eau et $0^{gr},734$ d'acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la composition du bromobutyrate de méthyle, dont la formule est

$$CH^3 - CH^2 - CH,Br - CH,OCH^3.$$

		Trouvé.		
	Calculé.	I.	II.	III.
C^5......	33,15	»	»	33,53
H^9......	4,97	»	»	5,19
Br......	44,20	44,39	44,49	»
O^2......	17,68	»	»	»
	100,00			

Le bromobutyrate de méthyle constitue un liquide lourd, plus dense que l'eau. Il possède une odeur peu agréable. Ses vapeurs piquent fortement les yeux. Il est insoluble dans l'eau, mais il est soluble en toutes proportions dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther.

Pour obtenir le méthyloxybutyrate d'éthyle, on traite le bromobutyrate de méthyle, obtenu comme il a été dit plus haut, par du méthylate de sodium en solution dans l'esprit de bois; il se forme du bromure de sodium et du méthyloxybutyrate de méthyle, comme l'indique l'équation suivante :

$$\underbrace{CH^3 - CH^2 - CH,Br - CO,OCH^3}_{\text{Bromobutyrate de méthyle.}} + CH^3,ONa$$

$$= NaBr + \underbrace{CH^3 - CH^2 - CH,OCH^3 - CO,OCH^3}_{\text{Méthyloxybutyrate de méthyle.}}$$

Pour cela, dans 1 litre d'esprit de bois parfaitement

sec renfermé dans un ballon en communication avec un réfrigérant à reflux, on introduit par petites portions 100 grammes de sodium et l'on achève la dissolution du métal en chauffant au bain-marie. Après refroidissement, on ajoute lentement 750 grammes de bromobutyrate de méthyle; il se fait une vive réaction et le mélange entre de lui-même en ébullition; en même temps le bromure de sodium, peu soluble dans l'esprit de bois, se précipite; on termine la réaction en chauffant au bain-marie et au réfrigérant à reflux pendant cinq à six heures. On distille ensuite au bain-marie pour chasser l'esprit de bois; puis, après refroidissement, on ajoute de l'eau au résidu de la distillation formé par une masse pâteuse; le bromure de sodium se dissout et le méthyloxybutyrate de méthyle se rassemble à la partie supérieure du liquide; on le sépare, on le lave à l'eau, on le sèche sur du carbonate de potasse et on le distille. Cet éther distille entre 145 et 155 degrés, mais la majeure partie distille entre 150 et 155 degrés.

Soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},426$ fournirent $0^{gr},366$ d'eau et $0^{gr},856$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},295$ ont fourni $0^{gr},259$ et $0^{gr},5925$ d'acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la composition du méthyloxybutyrate de méthyle :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^6.........	54,54	54,80	54,79
H^{12}........	10,00	9,54	9,72
O^3........	35,46	»	»
	100,00		

Le méthyloxybutyrate de méthyle est un liquide mobile plus léger que l'eau, insoluble dans ce liquide. Il est soluble en toutes proportions dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther. Ce corps possède une odeur qui n'est pas désagréable

et une saveur brûlante. Cet éther peut servir à la préparation de l'acide méthyloxybutyrique.

Méthyloxybutyramide

$$CH^3-CH^2-CH,OCH^3-CO,AzH^2$$

La méthyloxybutyramide s'obtient en chauffant en vase clos à 100 degrés, pendant trois jours, 1 volume de méthyloxybutyrate de méthyle avec 3 volumes d'alcool absolu saturé d'ammoniaque. Après refroidissement, le mélange demeure liquide; on l'abandonne dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique pour enlever l'alcool et l'ammoniaque; il se dépose une masse cristalline qu'on presse et qu'on purifie en la dissolvant dans l'eau, à une douce température, et en abandonnant la solution dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient une masse cristalline formée de fines aiguilles entrelacées qui retiennent l'eau mère dans le réseau qu'elles forment entre elles; on se débarrasse de cette eau mère par pression. Après quelques cristallisations dans les mêmes conditions, on obtient un produit pur.

Ces cristaux, après dessiccation dans le vide, ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},465$ ont fourni 48 centimètres cubes d'azote à la température de $10^{\circ},5$ et sous la pression de 760 millimètres.

II. $0^{gr},321$, brûlés avec de l'oxyde de cuivre, fournirent $0^{gr},604$ d'acide carbonique et $0^{gr},286$ d'eau.

Ces nombres conduisent à la composition de la méthyloxybutyramide.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^5........	51,28	»	51,31
H^{11}.......	9,40	»	9,89
Az.........	11,97	12,32	»
O^2.......	27,35	»	»
	100,00		

La méthyloxybutyramide normale se présente sous la forme de fines aiguilles entrelacées. Cette amide est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle ne peut être séchée que dans le vide, car elle se volatilise déjà avant 100 degrés. Lorsqu'on la chauffe, elle fond entre 77 et 78 degrés, en donnant un liquide incolore qui se solidifie de nouveau par le refroidissement en une masse blanche cristalline, caractère que possède également l'éthyloxybutyramide décrite plus haut. Chauffée plus fortement, elle entre en ébullition, se sublime, mais s'altère un peu en développant une odeur forte. Enfin, chauffée légèrement avec de la potasse, elle dégage immédiatement de l'ammoniaque.

SUR LA FORMATION DES OUTREMERS ORGANIQUES;

PAR M. R. DE FORCRAND.

M. Unger (1) a obtenu un outremer vert en chauffant l'outremer bleu du commerce avec un excès d'une dissolution très-concentrée d'azotate d'argent. Dans ces conditions, suivant l'auteur, l'outremer primitif perd la moitié du sodium qu'il renfermait, et ce métal est remplacé par une quantité équivalente d'argent.

M. Heumann (2) produit un outremer d'argent jaune, ne contenant plus de sodium, par l'action en vase clos et à 120 degrés d'une dissolution concentrée d'azotate d'argent sur l'outremer bleu.

Si l'on prend comme point de départ l'outremer d'argent

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCVI, p. 371. — *Moniteur scientifique*, 3e série, t. IV, p. 949.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. X, p. 991. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 570.

jaune préparé d'après les indications de M. Heumann, et qu'on le chauffe à sec avec un chlorure métallique ou organique, il se forme du chlorure d'argent et un nouvel outremer.

Dans un premier Mémoire (¹), publié en collaboration avec M. Ballin, nous avons indiqué la préparation de l'outremer d'argent et de quelques outremers métalliques. Je crois devoir le résumer ici pour faciliter l'intelligence du présent travail, en y ajoutant quelques détails complémentaires, en même temps que je ferai connaître le résultat de mes recherches sur la formation des outremers organiques.

A cet effet, j'étudierai successivement :

1° La production de l'outremer d'argent et la régénération de l'outremer bleu ;

2° La transformation de l'outremer d'argent en différents outremers métalliques ;

3° La préparation des outremers organiques.

I. — Formation de l'outremer d'argent et régénération de l'outremer primitif.

On obtient l'outremer d'argent en chauffant en tubes scellés, pendant quinze à seize heures, un mélange de 4 à 5 grammes d'outremer bleu et de 8 à 10 grammes d'azotate d'argent en dissolution concentrée.

A l'ouverture des tubes, on constate une forte pression et un dégagement de vapeurs nitreuses.

On trouve à la partie inférieure un produit secondaire qui se présente sous la forme de petites aiguilles soyeuses, bien plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, ce qui a permis de les purifier. J'ai reconnu qu'elles

(¹) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXX, p. 112.

étaient formées de nitrite d'argent : de là la nécessité de laver l'outremer d'argent à l'eau bouillante.

Les eaux de lavage sont acides; on y a retrouvé de l'acide sulfurique, ce qui prouve que l'outremer primitif a perdu du soufre.

On obtient ainsi une poudre d'un beau jaune, composée de grains transparents qui ont, à la loupe et au microscope, un aspect homogène.

On a préparé par ce procédé, en plusieurs opérations, plus de 300 grammes d'outremer d'argent jaune qui contient de 46 à 47 pour 100 d'argent. D'ailleurs, dans chaque expérience, le poids d'outremer obtenu était égal au poids théorique que l'on devait avoir en supposant le sodium complétement remplacé par l'argent.

Ce produit présente tous les caractères des outremers : il se compose de silicium, d'aluminium, de soufre, d'argent et d'oxygène ; il est insoluble dans l'eau, indécomposable par les acides concentrés, tandis que les acides étendus l'attaquent facilement avec dégagement d'acides sulfhydrique et sulfureux, en même temps qu'il se forme du sulfure d'argent.

Pour arriver à régénérer l'outremer ordinaire au moyen de l'outremer d'argent, on a employé deux procédés : 1° par voie humide ; 2° par voie sèche.

1° *Régénération par voie humide.* — En chauffant en vase ouvert un mélange d'outremer d'argent et de chlorure de sodium en présence de l'eau, on arrive, au bout de vingt-cinq heures, à une limite qu'on ne peut dépasser, comme le montrent les analyses suivantes :

Outremer isolé après 25 heures....	15,85 pour 100	d'argent.
» 50 »	15,30	»
» 75 »	15,40	»

Le produit bleu qui se forme contient encore 15 à 16 pour 100 d'argent qu'on ne peut pas enlever, même en

prolongeant l'opération. C'est que la réaction est limitée par une transformation inverse, car le chlorure d'argent chauffé avec de l'outremer de sodium donne naissance à de l'outremer d'argent.

2° *Régénération par voie sèche.* — On arrive assez rapidement à la substitution complète en faisant agir le chlorure de sodium en l'absence de l'eau et à des températures plus élevées.

A cet effet, on chauffe un mélange intime et sec d'outremer d'argent et de chlorure de sodium en élevant suffisamment la température. On obtient une poudre d'un bleu plus foncé que celle qui se produit par voie humide. Si l'on sépare par l'ammoniaque le chlorure d'argent formé, et que l'on recommence la même opération sur le corps ainsi purifié, on arrive, au bout de trois ou quatre réactions semblables, à enlever complétement l'argent. Cet outremer de sodium a toutes les propriétés de l'outremer ordinaire et peut lui-même servir à faire de nouveau de l'outremer d'argent.

II. — Transformation de l'outremer d'argent en différents outremers métalliques.

On peut substituer à l'argent de l'outremer jaune d'autres métaux que le sodium, en chauffant à sec et à une température plus ou moins élevée un mélange du chlorure métallique et d'outremer d'argent. La réaction est tellement générale, que, toutes les fois qu'on chauffe un semblable mélange, on obtient aussitôt un changement de couleur accompagné de la production de chlorure d'argent; la réaction, encore incomplète, est répétée sur le produit, bien lavé à l'eau et à l'ammoniaque, de l'expérience précédente, et, au bout d'un certain nombre d'opérations semblables, on parvient à enlever complétement l'argent, qui se trouve remplacé par une quantité équivalente de l'autre métal. Le

nombre de traitements nécessaires pour arriver à ce résultat dépend de la nature du chlorure que l'on emploie, de la température à laquelle on porte le mélange et de la durée de chaque expérience.

Il existe même pour chacun de ces outremers une température de formation qu'il est nécessaire d'atteindre et qu'il ne faut pas dépasser ; elle est, pour l'outremer de sodium, de 700 degrés ; pour l'outremer de potassium, elle est comprise entre 300 et 400 degrés, tandis que celle de l'outremer de lithium se rapproche, au contraire, de la température de formation de l'outremer de sodium.

Sans entrer dans de nouveaux détails, qu'il suffise de dire qu'on a pu obtenir de la sorte une série d'outremers métalliques qui présentent tous les caractères des outremers ; ainsi, ils sont tous décomposables par les acides étendus, avec décoloration et production d'hydrogène sulfuré. On a préparé, par ce procédé, un outremer de potassium bleu verdâtre, un outremer de rubidium, de la même couleur, un outremer de lithium bleu [1], un outremer de baryum brun jaunâtre, un outremer de zinc violet, un outremer de magnésium gris. Tous ces composés ont été obtenus à l'état de pureté et exempts d'argent. On

---

([1]) Depuis la publication du travail que je viens d'analyser, j'ai reçu communication d'un Mémoire de M. le professeur Heumann, de Zürich, relatif à l'action des chlorures, bromures et iodures alcalins sur l'outremer d'argent ; ce Mémoire, publié dans les *Berichte* de Berlin au mois de juin 1877, n'avait pas été traduit en France, où l'on en a pour la première fois rendu compte dans le *Bulletin de la Société chimique* du mois d'octobre dernier ; je n'en avais donc aucune connaissance au mois de juillet 1878. D'ailleurs, les faits indiqués par M. le professeur Heumann sont absolument conformes à ceux que j'ai avancés, au moins pour les outremers alcalins, dont il s'est seulement occupé. Notamment, M. Heumann a obtenu de l'outremer de potassium bleu. Rappelons pourtant que, dans les expériences de substitution entreprises à l'usine de M. Guimet, à Fleurieu-sur-Saône, les résultats ont été tout à fait différents ; ainsi on a obtenu constamment un outremer de potassium blanc et un outremer de lithium gris.

peut d'ailleurs substituer aux chlorures les iodures et les bromures des mêmes métaux, qui donnent des réactions analogues pour la préparation de ces différents outremers.

Ce procédé paraît donc général pour transformer l'outremer jaune d'argent, et par suite l'outremer bleu du commerce, en un outremer quelconque.

Il faut remarquer que la réaction qui donne naissance à l'outremer d'argent n'est pas spéciale à l'azotate de ce métal, puisque le chlorure en suspension dans l'eau, chauffé avec de l'outremer de sodium, donne aussi naissance à de l'outremer d'argent.

Même certains sels de métaux autres que l'argent peuvent opérer une transformation semblable lorsqu'on les chauffe avec de l'outremer. C'est ainsi qu'en traitant l'outremer de sodium par le bichlorure de mercure en présence de l'eau, à 180 degrés, pendant seize heures et en vase clos, j'ai obtenu un corps gris clair qui présente tous les caractères des outremers ; notamment, il est attaqué par les acides étendus avec dégagement d'hydrogène sulfuré, et, lorsqu'on le chauffe avec du chlorure de sodium, il reproduit l'outremer bleu primitif. J'ai même pu, en chauffant cet outremer de mercure avec du chlorure de zinc, reproduire l'outremer de zinc violet identique avec celui que j'avais obtenu par l'action du chlorure de zinc sur l'outremer d'argent.

III. — Préparation des outremers organiques.

La généralité si complète de cette réaction m'a fait penser qu'en chauffant l'outremer d'argent avec des chlorures ou iodures organiques j'obtiendrais de véritables outremers organiques, dont l'étude pourrait peut-être jeter un jour nouveau sur la composition chimique de l'outremer.

J'ai commencé par traiter l'outremer d'argent par les iodures des différents radicaux alcooliques, et d'abord par l'iodure d'éthyle.

On met dans des tubes scellés de l'outremer d'argent en présence d'un excès d'éther iodhydrique ; la réaction se fait à 180 degrés et dure de cinquante à soixante heures. Mais il est indispensable de la faire en plusieurs fois si l'on veut qu'elle soit complète. Lorsqu'on ouvre les tubes après dix ou quinze heures, on trouve que la teinte du mélange est devenue grise et qu'il s'est déjà formé de l'iodure d'argent. Mais, à côté de ces produits principaux, il y a aussi des produits secondaires charbonneux; peut-être même du charbon est-il mis en liberté. Le produit, débarrassé par l'alcool et l'hyposulfite de soude de l'iodure d'argent formé et de l'excès d'éther iodhydrique, contient encore beaucoup d'argent. On le remet, après l'avoir lavé à l'eau, en présence d'un nouvel excès d'iodure d'éthyle dans les mêmes conditions, et l'opération est ainsi reprise quatre ou cinq fois de suite ; on s'arrête lorsque le produit ne contient plus d'argent. On obtient alors un corps d'un gris clair, un peu fauve, qui dégage facilement, même à 100 degrés, un peu de sulfure d'éthyle.

Si on le chauffe dans un tube effilé en élevant graduellement la température, il se produit une grande quantité de sulfure d'éthyle, qu'on reconnaît à son odeur et qu'on peut enflammer à l'extrémité du tube. Cet éther se dégage encore en abondance à la température du rouge, et même au delà, et il se forme en même temps d'autres produits de décomposition, notamment de l'acide sulfureux.

Mais lorsque, avant de le chauffer, on le mélange intimement avec du chlorure de sodium pulvérisé, en faisant agir la chaleur avec précaution, on n'obtient plus qu'un dégagement très-faible de sulfure d'éthyle au moment où l'on commence à chauffer, tandis que le mélange, primitivement gris, devient bleu, en reproduisant l'outremer ordi-

naire. Ce dernier ne se formant qu'à une température assez élevée, il faut chauffer fortement la masse jusqu'à ce que le chlorure de sodium en excès entre en fusion et que le tube de verre dans lequel on opère se ramollisse; néanmoins, sous l'influence de cette forte chaleur, il ne se dégage pas de sulfure d'éthyle, tandis qu'il se produit du chlorure d'éthyle par double décomposition.

Ce corps présente donc le seul caractère vraiment constant des outremers métalliques que j'ai étudiés : chauffé avec du chlorure de sodium, il donne naissance à du chlorure d'éthyle et à de l'outremer de sodium, absolument comme l'outremer d'argent chauffé avec le chlorure de sodium forme du chlorure d'argent et de l'outremer bleu.

Il est vrai que, traité par les acides étendus, il ne dégage pas d'hydrogène sulfuré, tandis que les autres outremers présentaient ce caractère; mais la constitution spéciale d'un outremer à radical organique et la facilité avec laquelle il se décompose en donnant du sulfure d'éthyle pourraient expliquer cette exception; du reste, j'ai constaté que le produit bleu qui se forme quand on le chauffe avec du chlorure de sodium dégage de l'hydrogène sulfuré et se décolore quand on le traite par les acides étendus.

Il importait, néanmoins, d'être fixé sur la composition de ce nouveau corps et sur la nature de l'élément organique que j'y avais introduit.

Dans ce but, j'ai d'abord cherché à l'analyser directement. Les deux expériences que j'ai tentées dans ce sens sur deux échantillons préparés séparément ont donné les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de matière employée....	gr 0,735	gr 0,735
C........................	0,079	0,103
H........................	0,0117	0,0101

Ces deux analyses ont été faites au moyen du chromate de plomb, en prenant toutes les précautions prescrites pour l'analyse des substances sulfurées.

Le rapport entre le poids de carbone et le poids d'hydrogène tirés de ces deux expériences est pour la première $\frac{6,7}{1}$, pour la seconde $\frac{10,3}{1}$, tandis que le rapport théorique est égal à $\frac{4,8}{1}$, en admettant que le composé contînt de l'éthyle dans sa constitution. Mais j'ai déjà indiqué qu'il se produit dans la préparation de ce corps des réactions secondaires qui donnent naissance à des composés charbonneux ; ces réactions rendent donc inexacte et impossible l'analyse directe, parce qu'on ne peut pas déterminer pour quelle part elles interviennent.

D'ailleurs, il y a lieu de croire que la quantité d'éthyle n'est pas équivalente à la quantité d'argent éliminé, car j'ai souvent remarqué que l'excès d'éther iodhydrique enlevé après chaque opération partielle entraîne plus ou moins d'éther sulfhydrique, ces deux corps se combinant précisément dans les conditions de l'expérience ; il y a donc du soufre et de l'éthyle enlevés à l'outremer primitivement formé. Dès lors, il était bien plus important de constater simplement la présence de l'éthyle dans le composé que de chercher à en avoir la proportion exacte au moyen de l'analyse directe.

A cet effet, j'en ai chauffé environ 1 gramme au rouge sur une grille à analyse ; la matière était enfermée dans un tube traversé par un courant de gaz inerte ; on recevait les produits de la décomposition dans une dissolution de bichlorure de mercure ; il s'est formé dans ces conditions un précipité blanc cristallin, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, se décomposant facilement par la chaleur, qui est la combinaison d'éther sulfhydrique et de

bichlorure de mercure représentée par la formule C^4H^5S, HgCl.

En effet, je l'ai analysé au moyen du chromate de plomb, en ayant soin de réserver un espace froid en avant du tube pour retenir le mercure, et j'ai obtenu les résultats suivants :

Matière employée	$0^{gr},444$
Acide carbonique	0,221
Eau	0,119

Ce qui fait en centièmes :

		C^4H^5S, HgCl.
C	13,5	13,3
H	2,9	2,8

Il résulte de ces expériences que le produit que j'ai obtenu est un véritable outremer d'éthyle.

Des réactions toutes semblables ont été répétées sur les iodures d'allyle et d'amyle, sur le chlorure de benzyle, et autres chlorures et iodures organiques. Enfin, j'ai également chauffé en présence de l'outremer jaune d'argent des iodures d'ammoniums quaternaires, notamment l'iodure de triéthylphénylammonium et l'iodure de tétraméthylammonium ; on obtient ainsi des outremers gris qui présentent les mêmes caractères que l'outremer d'éthyle, mais l'étude de ces nouveaux composés est encore inachevée.

SUR LA COMPOSITION DE LA BANANE ET SUR DES ESSAIS D'UTILISATION DE CE FRUIT;

Par MM. V. MARCANO et A. MUNTZ.

Le fruit du bananier est un des produits alimentaires les plus répandus dans les régions équatoriales; pour

donner une idée de son importance, nous empruntons quelques lignes à l'*Économie rurale* de M. Boussingault ([1]) :

« La banane forme la nourriture habituelle des habitants des régions chaudes; entre les tropiques, sa culture est tout aussi importante que l'est celle des graminées et des tubercules farineux dans la zone tempérée. »

Ce fruit avait particulièrement fixé l'attention de de Humboldt; M. Boussingault a étudié sa composition chimique, l'importance de sa culture, les conditions de son développement, les diverses formes sous lesquelles il est employé.

Depuis cette époque, ce fruit a été étudié par M. Buignet ([2]) et plus particulièrement par M. Corenwinder ([3]), qui a insisté sur sa richesse saccharine, sur l'alcool qu'il pourrait fournir, sur les sels de potasse qu'on trouve dans ses cendres.

On est étonné de voir que, sur les lieux de production, il n'ait pas encore donné naissance à une industrie que son abondance et sa richesse en principes utiles semblent devoir rendre prospère. C'est une voie dans laquelle cependant on paraît vouloir entrer, et quelques produits tirés de la banane, qui figuraient à l'Exposition universelle, peuvent être considérés comme le résultat de tentatives assez heureuses pour tirer de ce fruit plus de parti qu'on ne l'avait fait jusqu'à présent et nous ont paru mériter de l'intérêt.

Nous faisons précéder leur examen de quelques renseignements sur l'usage et la production de ce fruit, rensei-

---

([1]) T. I, p. 484.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VI, p. 290.
([3]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 781, et *Annales agronomiques*, t. II, n° 3.

gnements puisés à des sources officielles et s'appliquant plus particulièrement au Vénézuéla; mais nous n'insisterons pas sur les observations bien connues de M. Boussingault et sur celles des autres savants qui ont étudié ce sujet.

On trouve les bananiers dans toute la zone torride : en Asie, en Afrique, dans les deux Amériques, ainsi que dans les îles qui peuplent leurs mers. Partout le fruit occupe une place importante dans l'alimentation, et, apprêté de différentes manières, il tient lieu de pain ou de tubercules farineux. Dans le Vénézuéla, trois fruits du *Musa paradisica* constituent la ration en pain d'un homme. Les voyageurs, lors de leur départ des pays fertiles en bananiers, embarquent fréquemment une provision de farine préparée avec la pulpe desséchée du fruit de cet arbre. Cette farine sert à l'alimentation pendant la traversée. On en fait du pain qui est d'un grand usage dans certaines régions. On en tire communément, surtout dans les Antilles et à Cayenne, une boisson fermentée appelée *vin de banane;* on peut en retirer une eau-de-vie d'un goût agréable.

Les tiges sont un fourrage recherché par les bestiaux; avec la moelle qu'elles contiennent, on fait une bouillie que consomment les indigènes. Le suc de la tige est très-astringent et est employé pour combattre les maladies des intestins.

Enfin, on sait que cette plante peut fournir une fibre textile très-résistante.

Dans le Vénézuéla, au niveau de la mer, à une température moyenne de 27°,32, le bananier produit du fruit neuf mois après avoir été planté; à une altitude de 560 mètres et une température moyenne de 25°,56, il met neuf mois et demi; enfin, à 957 mètres et 22°,56 de température moyenne, il lui faut onze mois.

Le temps moyen de la durée d'un plant est de soixante ans et le produit de cinquante à cent bananes par an; on peut récolter toute l'année.

Le prix moyen de la banane de choix, destinée à l'alimentation, est de 2 francs par quatre cents bananes, pesant chacune de 125 à 500 grammes.

L'un de nous a pu se rendre compte de la production de ce fruit dans le Vénézuéla et suivre le développement qu'elle a pris dans ce pays depuis ces dernières années. En effet, le bananier, outre sa propagation naturelle dans de vastes terrains et la culture dont il est l'objet pour la production du fruit, a trouvé récemment un nouvel emploi. M. Boussingault avait déjà insisté sur la faculté qu'avait ce végétal de maintenir le sol humide autour de lui, dans un pays où, pendant des mois entiers, il ne tombe pas une seule goutte de pluie [1]. Cette propriété est mise à profit pour donner de l'ombre et de la fraîcheur au caféier, dont la culture a pris un grand essor. La production du café dans le Vénézuéla a été, en effet, de plus de 38 millions de kilogrammes en 1876, d'après les statistiques officielles.

Le bananier tend donc à se répandre de plus en plus, et la population du Vénézuéla ne peut consommer qu'une faible partie du fruit qui se forme; aussi a-t-on pensé à en tirer des produits pouvant être exportés. L'Exposition universelle nous a montré quelques essais faits dans cette direction, entre autres de la farine de banane, produit de la dessiccation et de la pulvérisation du fruit cueilli avant la maturité, et de l'eau-de-vie de banane, obtenue en distillant le fruit mûr après qu'il a subi la fermentation alcoolique.

La farine figurant dans l'exposition du Vénézuéla est

---

(1) *Économie rurale*, t. I, p. 487.

grise, assez mal pulvérisée; par le tamisage on peut en extraire de l'amidon assez pur. L'analyse nous a donné pour sa composition :

Amidon		66,1
Matières grasses		0,5
Cellulose		1,6
Pectine		1,4
Sucre de canne		0,6
Sucre interverti		0,4
Matières azotées		2,9
Acides organiques, tannin / Extractif non azoté	par différence	9,4
Matières minérales		2,2
Eau		14,9
		100,0

Cette farine paraît se conserver sans altération; dans le Vénézuéla, on en fait une sorte de pain en la pétrissant avec de l'eau et en faisant cuire la pâte sur des plaques chauffées. Il est à remarquer que ce produit constitue un aliment essentiellement féculent; il serait difficile d'en trouver un dans lequel le rapport de la matière azotée à la fécule fût aussi faible; il a donc besoin d'être complété par une nourriture animale.

L'alcool de banane, dès la première distillation, a une odeur et un goût agréables, rappelant la banane; il marque 52 degrés à l'alcoomètre centésimal. Le fruit qui arrive à Paris, en régimes, parfaitement mûr et dans un bon état de conservation, subit la fermentation alcoolique lorsqu'on l'abandonne à lui-même.

Nous donnons l'analyse d'un fruit appartenant à la variété du *Musa paradisica* et très-généralement répandu dans le Vénézuéla :

100 parties de fruit étaient formées de	cosse	40
	pulpe	60

La cosse contenait, pour 100, 14,7 de matière sèche, dont 1,6 de sucre interverti.

100 parties de pulpe renfermaient :

Sucre de canne	8,5
Sucre interverti	6,4
Amidon	3,3
Matières grasses	0,3
Cellulose	0,2
Pectine	0,6
Matières azotées	1,6
Matières minérales	1,1
Eau	73,8
Acides organiques, tannin / Extractif non azoté } par différence	4,2
	100,0

Les résultats de cette analyse ne diffèrent pas sensiblement, sinon par la proportion bien plus faible de matières azotées, de ceux obtenus par M. Corenwinder avec des bananes rapportées du Brésil; d'autres, analysées par ce savant, ont donné une richesse saccharine notablement supérieure.

Un fruit à maturité moins complète contenait pour 100 :

Sucre de canne	10,0
Sucre interverti	3,6

On voit que la proportion de matière sucrée est considérable dans le fruit mûr, et, l'extraction du sucre de canne ne paraissant pas devoir réussir, on comprend qu'on ait tenté d'utiliser cette richesse saccharine pour la production de l'alcool.

Il convient d'ajouter que le prix de la banane sur les lieux de production, estimée par M. Boussingault, à l'é-

poque de ses voyages, à 1 franc les 100 kilogrammes, pouvant donner environ 9 litres d'alcool à 96 degrés, se réduirait aujourd'hui aux frais de cueillette, au moins dans une foule d'endroits. L'eau-de-vie de banane pourrait donc être appelée à jouer un rôle comparable à celui de l'alcool de la canne à sucre.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XVII (5e SÉRIE).